SCIENCES SUP

Cours et exercices corrigés

Écoles d'ingénieurs • Masters

PHYSIQUE STATISTIQUE

Introduction

3e édition

Christian Ngô
Hélène Ngô

DUNOD

Physique statistique

Introduction

Cours et exercices corrigés

Christian Ngô
Docteur ès sciences - Agrégé de l'université
Hélène Ngô
Docteur ès sciences - Agrégée de l'université

3e édition

DUNOD

Des mêmes auteurs

Physique quantique, Introduction. Cours et exercices corrigés. 2e édition, Dunod, 2000, 448 pages.

Physique des semi-conducteurs. Cours et exercices corrigés. 3e édition, Dunod, 2007, 240 pages.

Illustration de couverture : Gettyimages ®

ISBN 978-2-10-053777-8

Table des matières

Avant-propos

Les objets qui nous entourent sont constitués d'un très grand nombre de particules microscopiques qui peuvent être elles-mêmes composites (molécules, atomes, électrons, quarks, ...). Ces particules obéissent aux lois de la mécanique quantique ou classique. Une description des propriétés des systèmes macroscopiques à partir des équations d'évolution de leurs constituants est trop complexe pour pouvoir être menée à bien pour un si grand nombre de particules et dépasse de loin la capacité de calcul des ordinateurs les plus puissants. De plus, il serait bien difficile de donner les conditions initiales nécessaires à la résolution d'un tel problème. Malgré l'apparente complexité, les corps macroscopiques obéissent à des lois simples qui n'ont, à première vue, rien à voir avec celles qui régisent l'évolution des particules au niveau microscopique. Ces lois, dont la plupart ont été découvertes empiriquement, relient entre-eux des paramètres que l'on appelle macroscopiques car ils sont mesurés à notre échelle. Cette réduction d'information, lorsque l'on passe du niveau microscopique au niveau macroscopique, provient de ce que le nombre de variables que nous sommes capables d'appréhender est bien inférieur à celui qui est nécessaire pour décrire l'évolution complète de l'ensemble des particules qui constituent l'objet macroscopique. Comme nous le verrons tout au long de cet ouvrage, l'existence de lois simples est très intimement liée au nombre extrêmement grand des constituants des objets macroscopiques : la simplicité naît de la complexité.

La physique statistique, appelée aussi mécanique statistique, fait le lien entre le monde microscopique et le monde macroscopique. Elle permet de justifier la thermodynamique mais elle est beaucoup plus puissante dans ses prédictions. Elle intervient dès que l'on doit traiter des systèmes constitués d'un grand nombre de particules. Tout physicien ou chimiste a un jour besoin, au cours de ses études ou de sa vie professionnelle, de notions de physique statistique. Ce n'est pas pour autant qu'il doit être un grand spécialiste du sujet. C'est cette constatation qui, pour l'avoir nous-mêmes vécue, nous a amenés à écrire cet ouvrage d'introduction. Notre but n'est pas de faire le point sur un sujet qui est d'autant plus vaste et profond qu'il a concentré l'attention d'un grand nombre

d'esprits très brillants. Notre ambition, beaucoup plus modeste, est de faire découvrir un sujet passionnant pour donner au lecteur un bagage suffisant pour continuer le voyage en compagnie des nombreux et excellents ouvrages qui existent sur le sujet à un niveau plus élevé. En effet, que l'on aille loin ou pas, il faut, dans les deux cas, démarrer ; c'est l'objectif de ce cours.

La lecture de cet ouvrage ne nécessite que des notions de mathématiques qui correspondent à celles que l'on peut acquérir dans le premier cycle de l'Université ou dans les classes de mathématiques supérieures. Ce choix nous a amenés à présenter ce sujet en insistant plus sur le contexte physique que sur l'aspect formel de ce domaine. Nous avons souvent admis de manière sous-jacente que l'on peut retrouver la thermodynamique à partir de la physique statistique et nous avons parfois utilisé ce résultat lorsque cela permettait de simplifier notablement les démonstrations. Nous pensons que cette démarche pragmatique est plus utile dans un cours d'introduction que celle qui consiste à construire tout l'édifice de manière rigoureuse.

Le premier chapitre rappelle brièvement quelques notions de thermodynamique. Cette science, très subtile, s'est développée dans le but de comprendre et maîtriser les problèmes liés aux machines thermiques qui jouaient un rôle important dans le développement de l'économie au 19ème siècle. Le chapitre 2 nous plonge dans le monde microscopique sur lequel repose la physique statistique. Toute théorie est basée sur des postulats : le chapitre 3 examine ceux de la physique statistique. Les systèmes les plus simples sont ceux qui sont en équilibre et l'équilibre thermodynamique fait l'objet du chapitre 4. Les chapitres 5, 6 et 8 introduisent les ensembles de la physique statistique qui sont utilisés pour comprendre les systèmes à l'équilibre constitués d'un grand nombre de particules placés dans des conditions externes différentes. Le chapitre 7 applique ces notions au gaz parfait classique et le chapitre 9 aux gaz quantiques. Deux domaines ont une grande importance dans l'étude moderne des phénomènes statistiques : les transitions de phase et les phénomènes de transport. Les phénomènes de transition de phase sont actuellement un domaine d'études important pour leur intérêt théorique et pour leurs applications pratiques. Les effets non linéaires dominent ces processus ce qui nécessite des traitements théoriques particuliers. Le chapitre 10 est une approche qualitative des phénomènes qui permet d'introduire de nouveaux concepts. Le chapitre 11 donne quelques notions sur l'approche de champ moyen et sur le groupe de renormalisation qui est une méthode théorique puissante pour traiter les phénomènes critiques. Ce chapitre se termine par une introduction sur les phénomènes de percolation. Les chapitres 12 et 13 sont consacrés à l'étude de quelques approches statistiques des phénomènes hors d'équilibre. Ces derniers jouent un grand rôle dans les processus physiques réels qui sont, pour la plupart, des phénomènes hors d'équilibre. Alors qu'il existe une approche unitaire de la physique statistique à l'équilibre, il n'existe rien de tel pour la physique statistique hors d'équilibre. De nombreuses théories et modèles ont été proposés dans ce domaine par les physiciens et chimistes, mais il est difficile de synthétiser l'ensemble de ces travaux dans une seule et même théorie. Ceci provient de ce que la réalité physique à traiter est autrement plus complexe pour les phénomènes hors d'équilibre que pour les phénomènes à l'équilibre.

La connaissance que nous avons pu acquérir en physique statistique doit beaucoup à l'environnement scientifique exceptionnel qui existe au Commisariat à l'Energie Atomique ainsi qu'à l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, organismes dans lesquels nous avons exercé notre activité de recherche. Nous avons aussi bénéficié de contacts avec beaucoup de physiciens étrangers. Nous profitons de cette occasion pour remercier tous nos collègues et amis, de France et d'ailleurs, qui nous ont beaucoup appris en physique et notamment en physique statistique.

Juin 2008

- **Notations**

Les vecteurs sont notés à l'aide de caractères gras :
exemple : **A** est un vecteur de composantes (A_x, A_y et A_z).

Les vecteurs se rapportant à des lettres grecques sont notés à l'aide d'une flèche :
exemple : $\vec{\sigma}$ désigne un vecteur de composantes σ_x, σ_y et σ_z.

$\vec{\nabla}$ désigne un vecteur de composantes $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$.

Chapitre 1

Rappels de thermodynamique

Notre sens commun nous a donné l'habitude de parler de deux formes d'énergie macroscopique : le *travail* mécanique et la *chaleur*. Cette dernière est liée à la notion de température qui est un paramètre macroscopique que nous connaissons tous. À notre échelle, le travail et la chaleur sont deux manifestations différentes de l'énergie. Ainsi, lorsque nous soulevons une valise, nous fournissons un certain travail, alors que si nous chauffons de l'eau dans une casserole, nous fournissons de la chaleur au fluide contenu dans le récipient. La thermodynamique est la branche de la physique dont le principal but est de décrire les transformations entre ces deux formes d'énergie. C'est une science qui s'applique aux corps *macroscopiques*. Ceux-ci sont à notre échelle et constitués d'un grand nombre de particules. La thermodynamique essaie de décrire les propriétés de ces corps, liées aux tranferts d'énergie thermique ou mécanique, sans faire appel à leur structure microscopique. Cette description utilise des *variables macroscopiques,* dites aussi thermodynamiques, comme la température T, la pression P, le volume V, *etc*. La plupart de ces variables ont été introduites grâce à l'observation de phénomènes physiques et nous en avons tous une idée qualitative sinon quantitative.

1.1 DÉFINITIONS

On appelle *système* une partie de l'univers entourée par une surface fermée. Celle-ci, qui peut être éventuellement fictive, n'est pas nécessairement fixe.

Exemple. Un gaz enfermé dans un ballon constitue un système. La paroi du ballon représente la surface fermée. Selon la pression du gaz et la pression extérieure, la surface de l'enveloppe varie. On peut également déformer cette surface en appuyant en un point particulier du ballon.

Un système est *isolé* (ou *fermé*) s'il n'a pas d'interaction avec le reste de l'univers. Il est *ouvert* dans le cas contraire. Un système véritablement fermé n'existe pas dans la nature car tout corps interagit, même très faiblement, avec le milieu extérieur. Il en existe néanmoins d'excellentes approximations lorsque l'interaction du corps avec le reste de l'univers est suffisamment faible pour pouvoir être négligée.

Exemple. Un liquide contenu dans une bouteille thermos est une bonne approximation de système fermé : il n'échange ni travail, ni chaleur, ni matière avec le milieu extérieur pour autant qu'on ne le considère que pendant un laps de temps inférieur à quelques heures. En effet, un tel système n'est pas parfaitement isolé et échange une très faible quantité de chaleur avec le milieu extérieur. Par conséquent, au bout d'un jour ou deux, le liquide se sera refroidi, ou réchauffé, selon la température extérieure.

En physique, on essaie toujours de représenter des situations réelles par des modèles que l'on peut plus facilement traiter mathématiquement et qui permettent de décrire les phénomènes observés avec une bonne précision. Dans l'exemple précédent, l'approximation de système isolé est excellente si l'on considère le liquide pendant quelques minutes. Elle est très mauvaise si on l'observe pendant plusieurs jours et il faut alors traiter le liquide comme un système ouvert. En thermodynamique, on considère souvent un système fermé constitué de deux sous-systèmes en interaction, séparés par une paroi. Celle-ci est dite *adiabatique* si elle ne conduit pas la chaleur. Dans la pratique, on sait réaliser des parois qui conduisent mal la chaleur et qui sont une bonne approximation de paroi adiabatique : c'est le cas par exemple du vase Dewar constituant une bouteille thermos. La laine de verre ou le feutre sont également de bons isolants thermiques utilisés à cette fin. Ces matériaux peuvent constituer d'excellentes parois adiabatiques si l'on observe le système pendant un temps qui n'est pas trop long comparé au temps nécessaire pour que les fuites thermiques deviennent importantes. Si la paroi séparant les deux sous-systèmes conduit bien la chaleur, elle est dite *diatherme*. Une séparation en cuivre est une bonne approximation de paroi diatherme. Ce matériau est d'ailleurs souvent employé pour réaliser les semelles des casseroles devant être utilisées sur des plaques électriques.

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont décrites à l'aide d'un petit nombre de variables *macroscopiques* ou *thermodynamiques*. Ces paramètres, qui peuvent être déterminés en effectuant des mesures à notre échelle, caractérisent l'état d'un système macroscopique. Ce sont par exemple la température absolue T, la pression P, le volume V, le nombre de particules N (ou le nombre de moles $n = N/\mathcal{N}$, où $\mathcal{N}$ est le nombre d'Avogadro, $\mathcal{N} = 6,02\,10^{23}$). Pour décrire *complètement* l'état thermodynamique d'un système, il faut connaître la valeur d'un certain nombre de variables macroscopiques. Nous appellerons *état macroscopique* ou *macroétat* la configuration qui est associée à la valeur de ces paramètres. Un macroétat est donc complètement déterminé du point de vue thermodynamique.

Exemple. Un gaz est dit parfait si l'interaction mutuelle entre les molécules qui le constituent est négligeable. L'hélium à basse pression en est une bonne approximation. Nous pouvons décrire complètement les propriétés thermodynamiques d'un gaz parfait avec quatre variables macroscopiques : T, P, V, et n. Il suffit toutefois d'en connaître trois pour pouvoir déterminer la quatrième

puisqu'elles sont reliées par *l'équation d'état* des gaz parfaits :

$$PV = nRT \tag{1}$$

où R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314$ J/K/mole). Une équation d'état exprime la propriété selon laquelle toutes les variables macroscopiques caractérisant un système ne sont pas indépendantes.

L'équation (1) peut être utilisée pour définir un thermomètre. Ce dernier est un petit système permettant de mesurer la température d'un corps. Pour effectuer une mesure correcte de T, il faut que la capacité calorifique du thermomètre soit très petite comparée à celle du système sur lequel on effectue la mesure, sinon la température du corps serait modifiée après l'opération. L'unité de température est le Kelvin (K) mais, dans la vie courante, on utilise le degré Celsius (°C). La température Celsius, t_c, est reliée à la température absolue, T, par la relation :

$$t_c = T - 273,15 \tag{2}$$

Un système est en *équilibre* si ses variables macroscopiques ne varient pas au cours du temps. Dans le cas contraire, il est *hors d'équilibre*. Un système, initialement hors d'équilibre, évolue de manière à atteindre l'équilibre. Celui-ci sera atteint au bout d'un temps appelé *temps de relaxation. La thermodynamique ne s'intéresse qu'aux systèmes en équilibre* contrairement à ce que laisserait supposer le terme « dynamique » contenu dans le mot thermo*dynamique*. Dans la pratique, on ne peut pas observer un système pendant un temps infini. Mais on se trouve souvent dans une situation où l'on étudie un système pendant un temps très inférieur à son temps de relaxation. Dans ce cas, on peut le considérer comme étant en équilibre. Cet équilibre est associé à une configuration correspondant à une contrainte sur les variables macroscopiques qui n'ont pas encore atteint leur état d'équilibre. En effet, on peut associer un temps de relaxation à chaque variable macroscopique. On peut aussi définir des systèmes ayant des contraintes sur certaines de ces variables et pour lesquels il existe un état d'équilibre.

Exemple. Considérons de l'air enfermé dans une enceinte diatherme ayant la forme d'un cylindre dont l'une des bases est un piston mobile. Le milieu extérieur est supposé être à la température T_0 et à la pression P_0. L'état d'équilibre du système correspond à la configuration où la pression et la température du gaz sont égales à P_0 et T_0, respectivement ; le volume sera alors égal à V_0. Préparons initialement le système de manière à ce que le volume soit $V_0/2$ et bloquons le piston dans cette position. Le système va très vite atteindre un état d'équilibre où la pression et la température seront respectivement $2P_0$ et T_0. En procédant ainsi, nous imposons une contrainte sur un des paramètres macroscopiques, en l'occurrence le volume. Pour chaque valeur de la contrainte il existe un état d'équilibre thermodynamique différent. Si nous libérons le piston, *i.e.* si nous enlevons la contrainte sur le volume, le système n'est plus dans un état d'équilibre. Il va évoluer de manière à atteindre l'état d'équilibre sans contrainte que nous avons invoqué plus haut. Au cours de cette évolution, le système échange du travail et de la chaleur avec le milieu extérieur. Supposons à présent que le piston ne puisse se déplacer qu'à très faible vitesse et que le temps nécessaire pour passer de la configuration correspondant à $V_0/2$ à celle correspondant à V_0 (état d'équilibre final) soit très long comparé au temps nécessaire pour effectuer des échanges thermiques avec l'extérieur. Dans ce cas, on peut dire qu'à chaque instant le système sera en équilibre thermodynamique dans une configuration correspondant à une contrainte sur le volume V, qui évoluera entre $\frac{V_0}{2}$ et V_0. Si, au cours de cette évolution, on observe le système pendant

un temps suffisamment court pour que le piston se déplace à peine, mais suffisamment long pour qu'il y ait équilibre thermique à chaque instant, tout se passe comme si nous avions affaire à un état d'équilibre du système avec contrainte sur le volume.

Nous avons déjà rappelé l'existence de deux formes de transfert d'énergie : le travail et la chaleur. Sans trop anticiper sur le reste du cours, nous ferons les remarques suivantes :

- Le travail mécanique est un transfert d'énergie à *l'échelle macroscopique*. Si l'interaction de deux systèmes se traduit par un changement des paramètres macroscopiques autres que la température, on dit qu'il y a échange d'une quantité de travail W. Ainsi, le travail est d'origine mécanique si le paramètre macroscopique qui varie est le volume. Pour qu'il n'y ait qu'un échange de travail entre deux systèmes, il faut qu'ils soient séparés par une paroi adiabatique qui prévient tout échange de chaleur.
- Un échange de chaleur est un transfert d'énergie à *l'échelle microscopique*. Si l'interaction entre deux systèmes se traduit par un changement de température à l'exclusion de tout changement des autres variables macroscopiques, on dit qu'il y a échange d'une quantité de chaleur Q. Cet échange cesse lorsque l'on a atteint l'équilibre thermique et les températures sont alors égales. L'unité de travail ou de chaleur est le Joule (J). Pour les échanges de chaleur, on emploie parfois la *calorie*. C'est la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température d'un gramme d'eau sous une atmosphère de 14,5 °C à 15,5 °C (1 calorie = 4,18 J). Pour maintenir constante la température d'un système, on a souvent recours à un *thermostat*. C'est un réservoir de chaleur suffisamment grand pour que tout échange de chaleur avec le système considéré ne change pratiquement pas sa température.

Un système est *homogène* si, en l'absence de champ extérieur, la concentration de ses constituants est la même en tout point. Dans le cas contraire il est dit *hétérogène* (c'est par exemple le cas d'un mélange de pierres et d'eau). On peut toujours séparer un système hétérogène en plusieurs systèmes homogènes dont on peut étudier les propriétés et les interactions.

Si un système homogène est placé dans un champ extérieur, comme le champ de pesanteur par exemple, la concentration de ses constituants peut varier d'un point à un autre mais reste une fonction continue de la position. Ainsi, nous savons que la densité de l'air diminue lorsque l'altitude augmente.

Pour caractériser un système homogène composé de r constituants, contenus dans un volume V, il faut connaître le nombre de moles respectives de chacun d'eux : $n_1, n_2, n_3, ..., n_r$. Considérons deux systèmes identiques et supposons qu'on les réunisse pour qu'ils n'en forment qu'un. Le volume de ce nouveau système sera $2V$ et les nombres de moles deviendront $2n_1, 2n_2, ..., 2n_r$. Toute quantité thermodynamique dont la valeur reste inchangée après cette opération est qualifiée de *grandeur intensive*. Si sa valeur est mutipliée par deux, c'est une grandeur *extensive*. Pour un système à un constituant, une variable intensive ne dépend pas de la masse de celui-ci, alors qu'elle lui est proportionnelle si cette variable est extensive. La pression et la température sont deux variables intensives alors que le volume et l'énergie sont des quantités extensives.

1.2 PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE

Quatre propositions, admises *a priori*, constituent la base de la thermodynamique : ce sont les *principes de la thermodynamique*. Le bien fondé de leur choix est vérifié par l'exactitude de leurs conséquences.

1.2.1 Principe numéro zéro

Son énoncé est le suivant : si deux systèmes sont en équilibre thermodynamique avec un même troisième, ils sont en équilibre entre eux.

Ce principe est bien entendu évident pour notre sens commun. Considérons par exemple deux systèmes I et II en équilibre thermique. Si nous mesurons la température du système I à l'aide d'un thermomètre, qui constitue le système III, et si nous trouvons la valeur T, la température du système II sera bien évidemment aussi égale à T.

1.2.2 Premier principe

On admet en physique, et cela est vérifié dans les conséquences, le principe très général de la *conservation de l'énergie totale d'un système isolé*. La restriction de cette hypothèse à la thermodynamique constitue le premier principe. Avant de l'énoncer, il est nécessaire d'apporter un certain nombre de précisions. L'énergie totale d'un système mécanique conservatif est égale à la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle des particules qui le constituent (cette dernière peut résulter de l'interaction mutuelle de plusieurs particules). Lorsque le système est isolé, et qu'il n'est soumis à aucune force extérieure, son énergie totale reste constante au cours de son évolution. En thermodynamique, on appelle cette énergie totale l'*énergie interne* du système. On la notera par le symbole E. Si le système considéré n'est plus isolé, mais s'il interagit avec le milieu extérieur, son énergie interne va varier d'une quantité ΔE. Dans ce cas, le système échange avec le milieu extérieur des quantités de travail W et de chaleur Q. Par convention ces quantités seront comptées positivement si elles sont fournies par le milieu extérieur (voir figure 1.1).

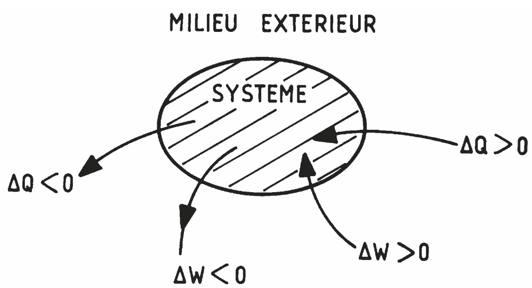


Figure 1.1

Le premier principe de la thermodynamique, qui exprime la *conservation de l'énergie totale du système*, se traduit par :

$$\boxed{\Delta E = W + Q} \tag{3}$$

La quantité ΔE ne dépend que de l'état initial et final du système : L'énergie interne est ce que l'on appelle une *fonction d'état*. Pour une transformation infinitésimale, l'équation (3) s'écrit :

$$dE = \delta W + \delta Q \tag{4}$$

où dE est une différentielle totale. Mathématiquement, cela signifie que l'intégrale de la quantité dE d'un état initial i à un état final f ne dépend pas du chemin $\mathcal{C}$ suivi :

$$\int_{\mathcal{C}} dE = E_{\mathrm{f}} - E_{\mathrm{i}} \tag{5}$$

Par contre, il est important de noter que ni le travail W, ni la chaleur Q ne sont des fonctions d'état. L'échange de travail W, ou de chaleur Q, dépend du chemin suivi par le système au cours de son évolution. Pour cette raison, nous avons noté les variations infinitésimales de W et Q par δW et δQ, respectivement. Si l'une des quantités W ou Q est nulle au cours de la transformation, alors W, ou Q, est égal à ΔE et ne dépend que des états initial et final. Par exemple, une transformation adiabatique se fait sans échange de chaleur et $Q = 0$. Il s'ensuit que $W = \Delta E$.

Remarque. En thermodynamique, on suppose implicitement que l'énergie interne est une variable extensive. Cela signifie que si l'on forme un seul système à partir de deux systèmes initialement identiques 1 et 2, l'énergie interne du système 1+2 est égale à :

$$E_{1+2} = E_1 + E_2 \tag{6}$$

Ceci n'est qu'une approximation, mais elle s'avère excellente pour les systèmes macroscopiques pour lesquels on applique les lois de la thermodynamique. En effet, nous avons en toute rigueur :

$$E_{1+2} = E_1 + E_2 + E_{12} \tag{7}$$

où E_{12} est l'énergie d'interaction entre les systèmes 1 et 2. Pour les systèmes macroscopiques en faible interaction, E_{12} est négligeable devant E_1 et E_2 et l'énergie interne peut être considérée comme une variable extensive. De manière plus précise, E est une variable extensive dans la limite dite thermodynamique où le nombre de particules N, et le volume V, tendent vers l'infini, leur rapport restant constant ($N \to \infty$, $V \to \infty$ mais $\frac{N}{V} = \mathrm{C^{te}}$). La limite thermodynamique correspond à la situation où les effets de surface sont négligeables comparés aux effets de volume.

L'énergie interne doit être évaluée dans le référentiel du centre de masse associé à l'ensemble des particules constituant le système. C'est pour cette raison que l'on utilise le qualificatif interne pour désigner cette énergie. Si le système est animé d'un mouvement de translation ou de rotation d'ensemble, l'énergie associée à ce déplacement ne doit pas être comptabilisée dans l'énergie interne.

1.2.3 Transformations quasistatiques, réversibles et irréversibles

La thermodynamique ne s'intéresse qu'aux états d'équilibre statique d'un système constitué d'un grand nombre de particules. Néanmoins, on l'utilise souvent pour étudier les propriétés initiales et finales d'un système en évolution. Ceci conduit à considérer trois types de transformations qui jouent un rôle important dans ce contexte. Il s'agit des transformations *quasistatiques, réversibles* et *irréversibles*. Dans cette section nous allons en donner une première approche intuitive. Nous définirons plus précisément ces transformations dans la section 1.2.5.

La distinction entre énergie mécanique et chaleur conduit à appeler paramètres externes les variables thermodynamiques autres que la température (*i.e.* V, P,...). La variation de ces paramètres externes peut créer du travail (par exemple lors d'une variation de volume). À chaque configuration des paramètres externes correspond un état d'équilibre thermodynamique. Considérons un système dans une configuration initiale donnée et effectuons une transformation sur celui-ci en faisant varier certains paramètres externes. Si son évolution est telle qu'il reste toujours en équilibre thermodynamique (correspondant aux différentes valeurs des paramètres externes prises au cours de la transformation), la transformation est dite *quasistatique*. Si, de plus, par une simple inversion de la transformation, on peut retrouver l'état initial, elle est *réversible*. Dans les deux cas il faut que les paramètres externes varient suffisamment lentement par rapport au temps de relaxation du système. Une transformation qui n'est pas réversible est dite *irréversible*. Comme nous le préciserons dans la section 1.2.5, une transformation réversible est quasistatique mais la réciproque n'est pas vraie.

Exemple. Pour fixer les idées, considérons un gaz enfermé dans un cylindre aux parois adiabatiques dont l'une des bases est un piston mobile se déplacant sans frottement (figure 2). Lorsque le piston se déplace, on change le volume du cylindre, *i.e.* un de ses paramètres externes. À chaque position du piston correspond un état d'équilibre. Si, lorsqu'on déplace le piston d'une distance Δx, le temps de relaxation est de l'ordre de la milliseconde, il suffit alors de le déplacer en quelques dixièmes de seconde pour que le processus soit considéré comme quasistatique avec une excellente approximation.

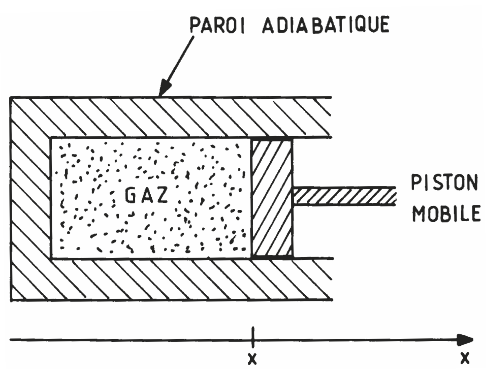


Figure 1.2

Calculons, dans l'exemple précédent, le travail effectué par le milieu extérieur sur le piston lorsque celui-ci se déplace, lentement, d'une longueur dx vers l'extérieur ($dx > 0$). À l'instant $t = 0$, nous supposons le piston en x. Si le système est en équilibre, cela signifie que la pression P est la même de chaque côté. La pression est la force par unité de surface s'exerçant sur le piston. La force totale qui agit sur ce dernier est égale à $P\mathcal{A}$, où $\mathcal{A}$ est la surface du piston. Pour que celui-ci se déplace de dx, il faut que la pression soit très légèrement supérieure dans le cylindre. Le travail effectué par le gaz est alors égal au produit de la force appliquée au piston, $P\mathcal{A}$, par le déplacement dx. Le travail *fourni* par le milieu extérieur est égal à cette quantité changée de signe :

$$\delta W = -P\mathcal{A}\,dx \tag{8}$$

Mais $\mathcal{A}\,dx$ est la variation dV du volume du gaz. Nous retrouvons donc la formule familière :

$$\delta W = -P\,dV \tag{9}$$

qui n'est valable que pour une transformation *quasistatique*. Cette formule est applicable à une surface quelconque.

Nous venons de voir qu'il était possible d'échanger du travail de manière quasistatique avec le milieu extérieur. On peut aussi échanger de la chaleur de manière quasistatique. Pour cela, on met le système en contact avec des thermostats successifs dont la température diffère très peu de celle du système au cours de son évolution.

1.2.4 Deuxième principe

Le premier principe contrôle le bilan d'énergie d'une transformation mais ne dit pas si celle-ci est possible. Dans la vie courante, nous savons que certaines transformations sont possibles alors que d'autres, tout en satisfaisant au premier principe, ne le sont pas. Par exemple, si nous mettons une pièce de métal chaud dans un récipient d'eau froide, nous savons que la pièce de métal se refroidit et que l'eau s'échauffe. Il ne nous viendrait pas à l'esprit d'imaginer que la pièce métallique puisse devenir plus chaude et l'eau plus froide. Pourtant une telle réaction ne contredit en rien le premier principe si l'énergie est conservée. L'expérience quotidienne nous apprend que la chaleur passe toujours d'un corps chaud vers un corps froid. Les transferts de chaleur ne se font que dans certaines directions et le second principe a pour objet de nous dire lesquelles. Il existe plusieurs énoncés du second principe qui s'attachent à décrire certains aspects des transferts de chaleur. Nous allons très brièvement les rappeler.

Énoncé de Clausius

Il n'existe pas de processus dont le seul résultat soit de transférer de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud.

Il est possible de faire passer de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud mais il faut fournir du travail (c'est le cas d'un réfrigérateur par exemple). Par conséquent, si la chaleur passe d'un corps A à un corps B par conduction thermique, il n'existe pas de transformation dont le seul résultat soit de transférer de la chaleur du corps B vers le corps A.

Énoncé de Kelvin-Planck

Il n'existe pas de transformation dont le seul résultat soit de produire du travail à partir d'une seule source de chaleur à température constante.

Cela signifie qu'il faut au moins deux sources à des températures différentes pour réaliser une conversion d'énergie calorifique en énergie mécanique. Les cycles de Carnot, qui sont une suite cyclique de transformations *quasistatiques* utilisant deux sources de chaleur aux températures T_1 et T_2 (nous supposerons $T_1 > T_2$), jouent un rôle particulièrement important dans le problème de la transformation de chaleur en travail. Voyons ceci de plus près en utilisant l'exemple du gaz contenu dans un cylindre dont la base est un piston mobile sans friction. Nous allons faire décrire à ce gaz une suite de transformations quasistatiques produisant un cycle de Carnot. Ceci est indiqué de manière schématique dans la figure 3 où l'on trace le chemin suivi par le système dans le plan P-V.

• Initialement, nous partons du point A où le gaz est à la pression P_1 et à la température T_1. Il occupe alors le volume V_1. Le système est mis en contact avec un thermostat à la température T_1 (source chaude) et on lui fait subir une transformation *isotherme réversible* jusqu'à la pression P_2 en variant de manière quasistatique la pression exercée sur le piston mobile. Le système décrit l'arc AB dans le plan P-V et le volume final devient égal à V_2. Pour maintenir constante la température, le gaz a reçu une quantité de chaleur $Q_1 > 0$ de la source chaude car un gaz en expansion a tendance à se refroidir.

• Le système est alors isolé par une paroi adiabatique, ce qui prévient tout échange de chaleur avec l'extérieur. On effectue une détente *adiabatique réversible* de manière à ce que la température finale soit égale à T_2, la température de la source froide. Le système décrit l'arc BC de la figure 3.

• Le système est mis en contact avec la source froide, qui va jouer le rôle d'un thermostat à la température T_2, et on effectue une compression *isotherme quasistatique* jusqu'au point D (situé sur l'adiabatique passant par A de la figure 3). Au cours de cette transformation, le système reçoit une quantité de chaleur $Q_2 < 0$ car la compression d'un gaz tend à le réchauffer.

• On ferme le cycle par une compression *adiabatique réversible* qui fait passer le système du point D au point A de la figure 3. Au cours de cette transformation la température du gaz passe de la valeur T_2 à la valeur T_1.

Comme nous avons effectué un cycle, la variation d'énergie interne ΔE est nulle. Le transfert de chaleur vaut : $Q = Q_1 + Q_2$ ($Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$). Le travail échangé entre le système et le milieu extérieur dans la transformation ABC est égal à W_1. Cette quantité est négative (le système fournit du travail au milieu extérieur) et est égale à l'aire comprise entre l'axe des abscisses et la courbe ABC (*cf.* exercice 11). Le travail échangé dans la transformation CDA est égal à $W_2 > 0$. Au cours du cycle, le gaz a échangé une quantité de travail $W = W_1 + W_2 < 0$ qui est égale à l'aire du cycle. Le système a donc fourni du travail au milieu extérieur. Afin de traiter des quantités positives, nous poserons $W'_1 = -W_1$ et $Q'_2 = -Q_2$. W'_1 et Q'_2 sont respectivement le travail et la chaleur *fournis par le système* au milieu extérieur lors des transformations ABC et CD.

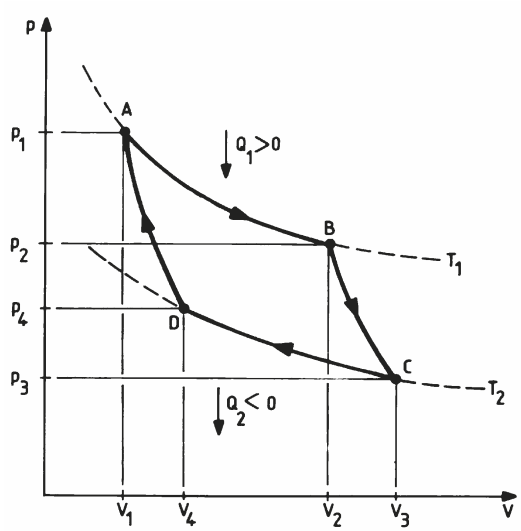


Figure 1.3

Le premier principe de la thermodynamique conduit à :

$$\Delta E = W + Q = W_1 + W_2 + Q_1 + Q_2 = 0 \tag{10}$$

soit :

$$W_1' - W_2 = Q_1 - Q_2' \tag{11}$$

Le rendement, η, du cycle est défini comme le rapport entre la quantité de travail fournie par le système et la quantité de chaleur prise à la source chaude. Il vaut :

$$\eta = \frac{W_1' - W_2}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2'}{Q_1} \tag{12}$$

Le cycle de Carnot permet de définir l'échelle de *température absolue* par la relation :

$$\frac{Q_1}{Q_2'} = \frac{T_1}{T_2} \tag{13}$$

ce qui permet d'écrire η sous la forme :

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1 \tag{14}$$

Tous les cycles *quasistatiques* fonctionnant entre T_1 et T_2 ont le *même* rendement. Par contre, les cycles contenant des transformations irréversibles ont un rendement inférieur. Les cycles quasistatiques sont ceux pour lesquels le travail fourni est maximum. Il faut noter que ces rendements sont peu élevés. Par exemple, si $T_1 = 400$ K et $T_2 = 300$ K, on obtient un rendement qui n'est que de 25% .

Remarque. On peut définir un cycle de Carnot qui fonctionne en sens inverse de celui indiqué sur la figure 3. Dans ce cas le système se comporte comme un réfrigérateur.

En revenant aux quantités définies selon les conventions de signe de la thermodynamique, nous pouvons écrire l'équation (13) comme :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \tag{15}$$

Cette équation peut être généralisée à tout *cycle quasistatique* sous la forme :

$$\oint \frac{\delta Q_{qs}}{T} = 0 \tag{16}$$

où l'intégrale est prise le long du cycle et δQ_{qs} représente la quantité de chaleur échangée de manière quasistatique avec le système au point du cycle où la température est T. L'équation (16) constitue le *théorème de Clausius.* Il permet d'introduire une quantité importante en thermodynamique, l'*entropie* S que l'on définit par la relation :

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q_{qs}}{T}} \tag{17}$$

compte tenu de (16) on a :

$$\oint dS = 0 \tag{18}$$

L'entropie est donc une fonction d'état et, par suite, la différence d'entropie entre deux états thermodynamiques ne dépend pas du chemin suivi, mais seulement des états initial et final. Il est important de noter que, par contre, δQ_{qs} n'est pas une fonction d'état. L'équation (17) montre que la température est le facteur intégrant qui permet de transformer δQ_{qs} en différentielle totale.

Tout comme l'énergie interne, l'entropie est une variable extensive dans la limite thermodynamique. Elle permet une autre formulation importante du second principe de la thermodynamique : *L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter.* Rappelons pour mémoire qu'un processus est réversible si $\Delta S = 0$ et qu'il est irréversible si $\Delta S > 0$. Ce point sera discuté plus en détail dans la section 1.2.5.

Illustrations.

- Considérons un système dans un état d'équilibre A et faisons lui subir une transformation qui l'amènera dans un état d'équilibre B. Pour ce faire, il faut que le système interagisse avec le milieu extérieur. En effet, s'il était isolé et en équilibre, il n'évoluerait pas. Soit ΔS_s la variation d'entropie du système et ΔS_e celle du milieu extérieur. L'ensemble système plus milieu extérieur forme un ensemble fermé auquel nous pouvons appliquer le second principe énoncé plus haut. Dans ce cas $\Delta S_e + \Delta S_s = 0$ si la transformation est réversible et $\Delta S_e + \Delta S_s > 0$ si elle est irréversible. Dans cette dernière situation, le système produit plus d'entropie que le milieu extérieur n'en absorbe et au total l'entropie de l'univers (ensemble total) augmente.

- Considérons deux systèmes, l'un à la température $T_1 = 350$ K et l'autre à $T_2 = 300$ K. Mettons les brièvement en contact thermique par l'intermédiaire d'une paroi diatherme et supposons qu'un joule soit transféré du premier vers le second système, de manière quasistatique, sans que la température de ceux-ci soit modifiée (il sont supposés avoir une très grande capacité calorifique). Voyons si cette transformation est possible. L'ensemble des deux systèmes est fermé. Sa variation d'entropie ΔS vaut : $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ où ΔS_1 et ΔS_2 sont les variations d'entropie de chacun

des systèmes. En appliquant l'équation (17) nous trouvons : $\Delta S = \frac{-1}{350} + \frac{1}{300} = \frac{1}{2\,100}$ J K$^{-1} > 0$
L'entropie du système total a augmenté ce qui est en accord avec le second principe. Par contre, la transformation dans laquelle un joule serait passé du second système au premier est impossible, car l'entropie du système total devrait diminuer.

Le second principe dit que l'entropie de l'univers augmente dès qu'un processus irréversible a lieu. Nous verrons par la suite que l'entropie est liée au désordre du système. La loi d'accroissement de l'entropie indique que l'évolution d'un système fermé ne peut se produire que vers des états qui sont de plus en plus désordonnés au niveau microscopique (nous préciserons ceci dans le chapitre 3). Pour cette raison, on dit souvent en biologie que lorsque l'entropie augmente l'énergie se « dégrade » car elle se répartit sur un plus grand nombre de degrés de liberté.

1.2.5 Réversibilité et irréversibilité

Nous disposons à présent de tous les éléments pour définir précisément la notion de transformation réversible, irréversible et quasistatique. L'état d'un système isolé en équilibre thermodynamique est complètement déterminé si on connaît son énergie E, son volume V et le nombre de particules N_i de type i dont il est constitué (nous supposerons qu'il y a r types différents). Son entropie est une fonction de ces variables macroscopiques : $S = S(E, V, N_1, ..., N_r)$. Appelons $\{X\}$ l'ensemble des variables $(E, V, N_1, ..., N_r)$. On peut construire un espace à r+3 dimensions dans lequel un point de coordonnées $(S, E, V, N_1, ..., N_r)$ correspond à une configuration particulière du système en équilibre thermodynamique. Un tel espace est représenté de manière schématique dans la figure 4 sous forme d'un plan dont l'un des axes est S et l'autre $\{X\}$. Ce dernier regroupe toutes les autres dimensions $(E, V, N_1, ..., N_r)$ de l'espace. Une trajectoire dans cet espace correspond à une *transformation quasistatique* car c'est une suite d'états d'équilibres thermodynamiques. Si celle-ci se fait à entropie constante (transformation AB sur la figure) elle est *réversible*. Dans le cas contraire, elle est *irréversible* (transformation CD par exemple). Dans cette dernière situation, la transformation d'un système isolé ne peut se faire que par augmentation de l'entropie (second principe). Une transformation réversible est toujours quasistatique mais l'inverse n'est pas vrai.

De même qu'il existe des transformations quasistatiques qui ne sont pas réversibles, il existe des transformations irréversibles qui ne sont pas quasistatiques. Étudions par exemple une transformation où les états initial et final sont des états d'équilibre. Si la transformation est irréversible mais quasistatique, elle se fait par une succession d'états d'équilibre et peut être décrite par une trajectoire dans l'espace constitué par les paramètres S et $\{X\}$. Si la transformation est irréversible mais non quasistatique elle passe par une succession d'états qui n'appartiennent pas forcément a l'espace S, $\{X\}$ car ce ne sont pas des états d'équilibre. Pour les décrire, il faut introduire des paramètres additionnels $\{Y\}$ qui dépendent de la nature de la transformation. Le système va donc évoluer dans l'espace $S, \{X\}, \{Y\}$ de dimension plus grande que l'espace $S, \{X\}$ associé aux états d'équilibre. Dans la figure 5, nous avons essayé de représenter très schématiquement ceci dans un espace à 3 dimensions. Nous avons supposé que le sous-espace S, $\{X\}$

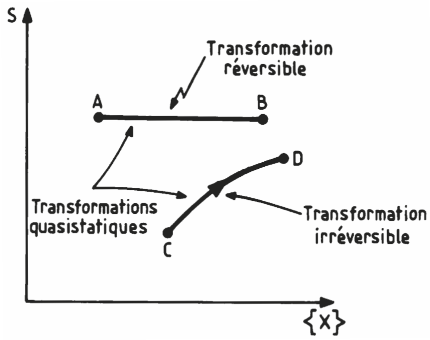


Figure 1.4

associé aux configurations d'équilibre était le plan correspondant à $\{Y\} = 0$ (la surface peut, en fait, être plus compliquée que cela). La transformation AB est irréversible (S augmente) mais quasistatique. Elle reste toujours dans le sous-espace $S, \{X\}$ des états d'équilibre thermodynamique.

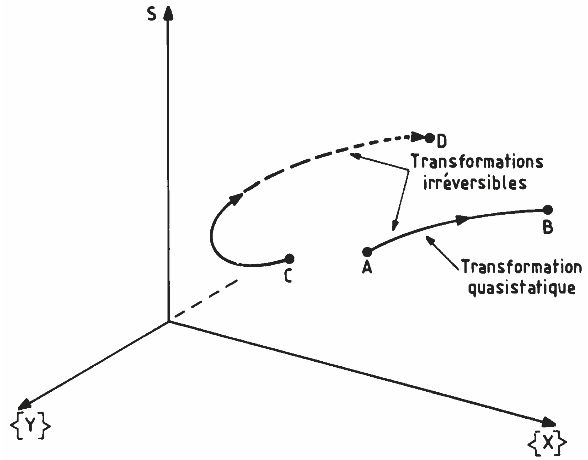


Figure 1.5

La transformation CD est irréversible et non quasistatique (les points C et D sont supposés appartenir au plan $S, \{X\}$) et tous ses points n'appartiennent pas au plan $S, \{X\}$. Au début, elle sort du plan vers les $\{Y\}$ positifs, le retraverse pour aller vers les $\{Y\}$ négatifs et revient en D.

Pour un système isolé, toute transformation se fait avec $\Delta S \geqslant 0$. Cela ne veut pas dire qu'il n'est pas possible de diminuer l'entropie d'un système. Mais une telle diminution ne peut être obtenue que par un échange d'énergie avec le milieu extérieur, si bien que le système étudié n'est plus isolé.

1.2.6 Troisième principe

Si on intègre l'équation (17) entre $T = 0$ et une température quelconque, il apparaît, comme dans toute intégration, une constante arbitraire S_0. Aucun des principes de la thermodynamique introduits jusqu'à présent ne permet de déterminer la valeur de cette constante S_0. Cela n'a en général pas grande importance car, dans la pratique, on a toujours à calculer la différence entre les valeurs de S associées à deux macroétats. Par suite, la constante s'élimine. Il est néanmoins intéressant de pouvoir déterminer S de manière absolue et pas seulement à une constante près. C'est l'objet du troisième principe, proposé par Nernst en 1906, qui s'énonce de la manière suivante :

L'entropie d'un solide ou d'un liquide pur en équilibre thermodynamique est nulle au zéro absolu.

Nous verrons par la suite que le troisième principe apparaît naturellement dans le cadre de la physique statistique.

1.3 FONCTIONS THERMODYNAMIQUES ET CONDITIONS D'ÉQUILIBRE

Considérons un système homogène de r constituants ayant N_1, N_2,..., N_r particules de type 1,2,...,r. L'énergie interne E est une fonction des paramètres extensifs S, V, N_1, N_2,..., N_r :

$$E = E(S, V, N_1, N_2, \ldots, N_r) \tag{19}$$

À chaque paramètre extensif correspond un paramètre intensif qui est, sauf pour la pression, égal à la dérivée partielle de E par rapport à ce paramètre, les autres paramètres restant constants. Dans le cas de la pression, il y a un signe moins dans la définition. Ainsi, le paramètre intensif associé à S est la température :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N_1,\ldots,N_r} = T \tag{20}$$

tandis que la pression est associée au volume :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N_1,\ldots,N_r} = -P \tag{21}$$

Le potentiel chimique μ_j est le paramètre intensif associé au nombre de particules N_j :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N_j}\right)_{S,V,N_1\ldots,N_{j-1},N_{j+1},\ldots,N_r} = \mu_j \tag{22}$$

Écrivons à présent la différentielle totale de l'expression (19) :

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N_1,\ldots,N_r} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N_1,\ldots,N_r} dV + \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial E}{\partial N_j}\right)_{S,V,N_1,N_{j-1},N_{j+1},\ldots,N_r} dN_j \tag{23}$$

Compte tenu des définitions (20-22) on peut réécrire l'équation (23) sous la forme :

$$dE = TdS - PdV + \sum_{j=1}^{r} \mu_j \, dN_j \tag{24}$$

Nous retrouvons l'expression familière de la différentielle totale de l'énergie interne dE. Ici, nous avons supposé que le nombre de particules de chaque constituant pouvait varier, ce qui induit bien entendu des changements dans l'énergie interne. Pour un système homogène à un constituant, dont le nombre de particules ne varie pas, nous retrouvons l'expression bien connue :

$$dE = TdS - PdV \tag{25}$$

Cette expression ne s'applique qu'aux transformations quasistatiques. Elle est aussi égale à :

$$dE = TdS - PdV = \delta Q + \delta W \tag{26}$$

Comme l'énergie interne est une fonction extensive, on peut calculer son expression en fonction de S, V et N (nous nous limiterons à un seul constituant pour alléger les notations mais la généralisation à plusieurs d'entre-eux est immédiate). En effet, une grandeur extensive est une fonction homogène du premier ordre. Si λ est un paramètre quelconque, cette propriété s'exprime par la relation :

$$E(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda E(S, V, N) \tag{27}$$

Si nous dérivons l'expression précédente par rapport à λ, on obtient :

$$S\left(\frac{\partial E(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda S)}\right)_{V,N} + V\left(\frac{\partial E(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda V)}\right)_{S,N} + N\left(\frac{\partial E(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda N)}\right)_{S,V} = E(S, V, N) \tag{28}$$

Cette équation est valable quelle que soit la valeur du paramètre λ, en particulier pour $\lambda = 1$. Dans ce cas, on obtient :

$$E = S\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} + V\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} + N\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} \tag{29}$$

En utilisant les équations (20-22), on trouve :

$$\boxed{E = TS - PV + \mu N} \tag{30}$$

L'expression ci-dessus s'appelle la forme d'Euler de l'énergie interne.

Si l'on connaît l'expression de E donnée par l'équation (19), on peut calculer l'état d'équilibre thermodynamique d'un système correspondant éventuellement à des contraintes sur certains des paramètres externes : V, N_1,..., N_r. Si, comme c'est le cas pour un système isolé, l'énergie interne *E est fixée*, cet état d'équilibre est obtenu lorsque *S est maximum* (s'il y a des contraintes sur certains paramètres externes, on doit en tenir compte lors de la recherche du maximum). Si au contraire *S est fixée*, l'équilibre thermodynamique est obtenu lorsque *E est minimum*. Il est souvent facile d'imposer une contrainte sur le volume d'un système macroscopique. Il est par contre difficile de fixer l'entropie de celui-ci à une valeur déterminée. Par contre, il est facile de fixer la température d'un système en le mettant en contact avec un thermostat, ou de lui imposer une pression déterminée. Beaucoup d'expériences ont ainsi lieu à température et/ou à pression constante. Lorsque c'est le cas, il est plus commode d'utiliser d'autres fonctions d'état pour étudier la thermodynamique du système. Celles-ci s'obtiennent à partir de l'énergie interne après une transformation appropriée (appelée *transformation de Legendre*). Nous citerons brièvement ces nouvelles fonctions d'état pour mémoire. Si les variables utilisées sont S, V, N_1,..., N_r, on utilise, comme nous l'avons vu plus haut, l'*énergie interne* E :

$$E = E(S, V, N_1, ..., N_r) \tag{31}$$

et :

$$\boxed{dE = TdS - PdV + \sum_{j=1}^{r} \mu_j dN_j} \tag{32}$$

Si l'on travaille à pression constante, on utilise les variables S, P, N_1,..., N_r et on introduit l'*enthalpie* H :

$$H = H(S, P, N_1, ..., N_r) = E + PV = TS + \sum_{j=1}^{r} \mu_j N_j \tag{33}$$

et :

$$\boxed{dH = TdS + VdP + \sum_{j=1}^{r} \mu_j dN_j} \tag{34}$$

À température constante, il est commode d'employer les variables T, V, N_1,..., N_r et d'utiliser l'*énergie libre* F :

$$F = F(T, V, N_1, ..., N_r) = E - TS = -PV + \sum_{j=1}^{r} \mu_j N_j \tag{35}$$

et :

$$\boxed{dF = -SdT - PdV + \sum_{j=1}^{r} \mu_j dN_j} \tag{36}$$

En chimie, on travaille souvent à pression et température constantes. Les variables utilisées sont T, P, N_1,..., N_r. On introduit l'*enthalpie libre* G :

$$G = G(T, P, N_1, ..., N_r) = E + PV - TS = \sum_{j=1}^{r} \mu_j N_j \tag{37}$$

et :

$$\boxed{dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^{r} \mu_j dN_j} \tag{38}$$

Lorsque l'on s'intéresse aux gaz parfaits de Bose ou de Fermi (chapitres 8 et 9) il est souvent commode de choisir les variables T, V, μ_1,..., μ_r. Ceci conduit à introduire le *grand potentiel* Ψ défini comme suit pour un système à un constituant :

$$\Psi = F - \mu N = -PV \tag{39}$$

soit :

$$\boxed{d\Psi = -SdT - PdV - Nd\mu} \tag{40}$$

Avec les nouvelles fonctions d'état introduites ci-dessus, la recherche de l'équilibre thermodynamique avec contraintes sur certains des paramètres externes devient alors plus simple :

Pour un système en contact avec un thermostat dont la température est T, l'équilibre thermodynamique est obtenu en minimisant l'énergie libre F. De manière analogue, lorsque P et T sont fixés (cas fréquent en chimie), on a équilibre thermodynamique lorsque G est minimum.

EXERCICES

1. Thermomètres à gaz

Les thermomètres à gaz fonctionnent à faible pression, pourquoi ? On utilise deux types de thermomètres à gaz : ceux fonctionnant à pression constante et ceux utilisés à volume constant.

1- Un thermomètre fonctionnant à pression constante est constitué d'un petit volume enfermant un gaz dont la pression est faible, mais constante. Mis en contact avec de l'eau à la température du point triple $T_0 = 273,16\text{K}$, le volume occupé par le gaz est égal à V_0. Il devient égal à V lorsque l'on met le thermomètre en contact avec le système dont on veut mesurer la température. Quelle est la valeur de T ? (Application : $V_0 = 10\ \text{cm}^3$, $V = 12\ \text{cm}^3$)

2- On considère à présent un thermomètre fonctionnant à volume constant et on mesure la pression du gaz enfermé dans une petite enceinte. Mis en contact avec de l'eau au point triple, on mesure une pression égale à P_0. Cette pression devient égale à P lorsque l'on met le thermomètre en contact avec le système dont on veut mesurer la température. Quelle est la valeur de T ? ($P_0 = 10^4$ Pa, $P = 1,510^4$ Pa)

2. Application de l'équation d'état d'un gaz parfait

Calculer la pression de 10 grammes d'hydrogène placés dans un récipient de 1 m^3 à la température de 20 °C. La masse molaire de l'hydrogène est égale à 2 grammes.

3. Volume normal

En chimie, on appelle conditions normales de température et de pression : $T = 273,15$ K et $P = 1$ atmosphère $= 1,01310^5$ Pa. Calculer le volume occupé par une mole de gaz parfait en litres.

4. Équilibre thermodynamique

Un récipient isolé de volume V est séparé en deux parties égales par une paroi diatherme amovible. Une de ses parties contient 16 g d'oxygène (une demi mole) à la pression P_1 et à la température T_1. L'autre contient 28 g d'azote (une mole) à la pression P_2 et à la température T_2. On laisse s'écouler un temps suffisamment long pour qu'il y ait équilibre thermique.

1- Comparer les pressions à l'équilibre P'_1 et P'_2 des deux gaz.

2- On retire la paroi amovible. Décrire le processus. Quelle est la pression moyenne exercée par le gaz quand l'équilibre final est atteint ?

5. Pression partielle

Une petite ampoule ($V = 1$ cm^3) remplie de néon à la température ordinaire et à la pression atmosphérique a une paroi perméable à des atomes de petites dimensions, comme par exemple de l'hydrogène ou de l'hélium. Elle est placée dans une grande enceinte remplie d'hélium à la température ordinaire et à la pression atmosphérique. Que se passe-t-il alors dans l'ampoule ? Quelle est la pression partielle de ces gaz lorsque l'équilibre est atteint ?

6. Réactions nucléaires

1- Calculer l'énergie dégagée dans la réaction de fusion du tritium avec l'hydrogène :
${}_1^1H +{}_1^3 H \rightarrow{}_2^4 He.$

2- Lorsqu'un neutron thermique (d'énergie cinétique très faible) est absorbé par un noyau d'${}_{92}^{235}U$ il se forme un noyau d' ${}_{92}^{236}U$ qui se casse en deux morceaux. C'est ce que l'on appelle une réaction de fission. Parmi les cassures possibles on a la suivante :

$${}_{92}^{235}U +{}_0^1 n \rightarrow{}_{92}^{236} U \rightarrow{}_{56}^{139} Ba +{}_{36}^{86} Kr + 11{}_0^1n,$$

où 11 neutrons ${}_0^1n$ sont libérés au cours de ce processus particulier. Calculer l'énergie libérée au cours de la réaction.

3- La chaleur de combustion d'une mole de charbon à pression constante est de 94 kcal/mole. Calculer l'énergie libérée par la combustion d'une tonne de charbon.

4- Calculer la quantité de tritium et d'uranium nécessaires pour fournir la même quantité d'énergie.

(On rappelle qu'une unité de masse atomique (u) est définie par convention comme $\frac{1}{12}$ de la masse d'un atome de carbone. Cette dernière est donc fixée par convention à $12u$. On donne la masse des noyaux ou particules suivants : ${}_0^1n$: $1,008665u$; ${}_1^1H$: $1,007825u$; ${}_1^3H$: $3,016050u$; ${}_2^4He$: $4,0026u$; ${}_{36}^{86}Kr$: $85,910616u$; ${}_{56}^{139}Ba$: $138,9086u$; ${}_{92}^{235}U$: $235,043915u$.

7. Détente quasistatique isotherme

Une quantité $m = 1$ g d'oxygène est contenue dans un cylindre dont une des parois diathermes, mobile, est constituée d'un piston. Le cylindre et le gaz sont maintenus à la température fixe de $T = 300$ K. Le gaz est initialement comprimé à $P_i = 3$ atmosphères. Calculer le travail fourni par le gaz si on le laisse se détendre jusqu'à la pression $P_f = 1$ atmosphère.

8. Chaleurs spécifiques

Les chaleurs spécifiques à volume et pression constants d'un système sont respectivement définies par : $C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_V$ et $C_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_P$. On considère une transformation infinitésimale au cours de laquelle le système échange une quantité de travail δW et de chaleur δQ avec le milieu extérieur. Montrer que le premier principe de la thermodynamique permet d'exprimer C_V et C_P en fonction de l'énergie interne du système et de sa température T.

9. Expérience de Joule

Joule a pu montrer que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température, grâce à l'expérience simple suivante schématisée dans la figure ci-dessous : dans un calorimètre, on plonge un récipient composé de deux parties A (de volume V_1) et B (de volume V_2) reliées par un tube muni d'un robinet. Initialement, un gaz est introduit dans le compartiment A du récipient, tandis que le compartiment B reste vide. Une fois l'équilibre atteint dans le calorimètre, Joule a ouvert le robinet reliant A et B. Il a observé que le flux de gaz de A vers B se produisait sans modification appréciable de la température du calorimètre.

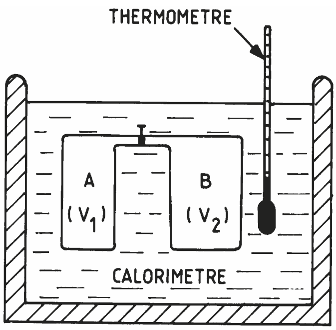


Figure 1.6

1- Calculer le travail W effectué par le système au cours de la transformation, ainsi que la quantité de chaleur δQ échangée avec le calorimètre.

2- En utilisant le premier principe de la thermodynamique, déterminer la variation d'énergie interne ΔE du gaz au cours de l'expérience.

3- Que peut-on conclure sur l'expression de $E(V, T)$?

10. Relation de Mayer

Démontrer, à l'aide des résultats des exercices précédents, la relation de Mayer pour les gaz parfaits : $C_P - C_V = R$

11. Détentes quasistatiques et irréversibles

Une mole de gaz parfait est contenue dans un cylindre diatherme fermé par un piston mobile. Ce cylindre est enfermé dans un immense réservoir rempli d'un fluide quelconque maintenu à la température T. Le gaz occupe initialement dans le cylindre un volume V_1. Sa pression est P_1. La pression du fluide dans le réservoir étant égale à P_2, on laisse le gaz du cylindre se détendre de manière quasistatique jusqu'à la pression finale P_2. Le volume occupé par le gaz est alors V_2.

1- Calculer le travail fourni par le gaz au milieu extérieur (réservoir).

2- On considère à présent une détente irréversible où l'on change brusquement la pression du gaz de la valeur initiale P_1 à la valeur finale P_2 précédemment trouvée. Calculer dans ce cas le travail fourni par le gaz.

3- La détente du gaz est faite en deux étapes irréversibles où l'on passe successivement de la pression P_1 à la pression intermédiaire P_3 ($P_2 < P_3 < P_1$) et finalement à la pression P_2. Calculer le travail fourni par le gaz dans cette dernière transformation. Faire une interprétation graphique des résultats.

Application : $P_1 = 3$ atm. ; $P_2 = 1$ atm. et $P_3 = 2$ atm.

12. Détente adiabatique

Une mole de gaz parfait est contenue dans un cylindre fermé par un piston mobile. Toutes les parois du cylindre sont adiabatiques. On fait subir au gaz une détente réversible.

1- Quelle relation existe-t-il entre la pression et le volume du gaz dans cette transformation ?

2- Le gaz contenu dans le cylindre est diatomique et $\gamma = \dfrac{C_p}{C_V} = \dfrac{7}{5}$. Après la détente adiabatique réversible, son volume final est 1,5 fois plus grand que son volume initial. Si la température initiale est $T_i = 300$ K, calculer sa température finale.

13. Variations de la température en fonction de l'altitude

Les courants de convection de la troposphère transportent continuellement de l'air des régions de basse altitude vers celles de plus haute altitude. En montant, l'air subit une détente que l'on peut considérer comme adiabatique étant donnée sa faible conduction thermique. La température de l'air entraîné vers la haute altitude diminue donc. En même temps, de l'air froid des hautes altitudes se réchauffe en descendant.

1- Calculer la variation infinitésimale de pression correspondant à l'épaisseur dh d'une tranche d'air prise à l'altitude h, en fonction de la masse molaire M de l'air et de la température T de la tranche.

2- À partir des résultats de l'exercice 12, calculer la variation de température et de pression en fonction de l'altitude. On donne $M = 28,8$ g.

14. Relations différentielles

On choisit, pour exprimer l'énergie interne d'un système quelconque, les variables indépendantes T et V.

1- Quelle condition doivent satisfaire $\dfrac{\partial E}{\partial T}$ et $\dfrac{\partial E}{\partial V}$ pour qu'il existe une fonction d'état $S(T, V)$ appelée entropie du système ?

2- Que devient cette condition dans le cas des gaz parfaits ? Signification physique ?

3- Calculer $S = S(T, V)$ dans ce dernier cas.

15. Diagramme de Clapeyron

Un liquide est placé dans un cylindre vertical dont le couvercle est un piston mobile. Si on tire sur le piston, l'espace compris entre le liquide et le piston se remplit de vapeur saturante. La pression P de vapeur saturante dépend uniquement de la température du liquide. L'ensemble piston plus liquide est plongé dans un thermostat à température fixe T.

1- Décrire les isothermes du diagramme (P, V) pour le mélange liquide-vapeur.

2- On s'intéresse au domaine de température où liquide et vapeur coexistent dans le cylindre. Soient v_1 et v_2 les volumes par unité de masse du liquide et de la vapeur, respectivement. Soient u_1 et u_2 leurs énergies par unité de masse. Les valeurs de P, v_1, v_2, u_1 et u_2 sont toutes fonction de la température. Soit $m = m_1 + m_2$ la masse totale de la substance contenue dans le cylindre. On considère une transformation isotherme infinitésimale au cours de laquelle une masse dm du liquide s'évapore.

a) Calculer les variations dV du volume total et dE de l'énergie totale du système. En déduire la quantité de chaleur $\lambda = \frac{\delta Q}{\delta m}$ nécessaire pour évaporer 1 unité de masse du liquide.

b) Déterminer, par application de la condition trouvée dans l'exercice 14 pour $\frac{\partial E}{\partial V}$, l'équation, dite de Clapeyron, qui relie P, T, λ, v_1 et v_2 pour le mélange liquide vapeur.

c) Application numérique : Le cylindre contient de l'eau à 373,1 K. La chaleur latente d'évaporation de l'eau est : $\lambda = 2,2610^6$ J/kg. On a aussi : $v_2 = 1,68$ m^3/kg et $v_1 = 1,04310^{-3}$ m^3/kg.

d) On suppose que la vapeur d'eau peut être traitée comme un gaz parfait. En tenant compte du fait que $v_1 \ll v_2$, déterminer la loi reliant P, λ et T. Comparer le résultat obtenu dans le cadre de ce modèle à celui de la question c).

16. Mélange solide-liquide

On considère un mélange de glace et d'eau à $T = 273,1$ K. Calculer, en appliquant la relation obtenue dans l'exercice 15, la variation de pression par degré, $\frac{dP}{dT}$, du mélange. On donne :

$\lambda = 3,3410^5$ J/kg, $v_1 = 1,0910^{-3}$ m^{3}kg^{-1} et $v_2 = 10^{-3}$ m^3/kg. Conclusion.

17. Réaction chimique

On considère un récipient rigide de volume V plongé dans un thermostat à la température T fixée. Le récipient contient un mélange homogène gazeux composé de trois sortes de molécules B_1, B_2 et B_3. Dans ce mélange, les éléments sont reliés par une réaction chimique que l'on peut écrire sous la forme générale : $\sum_{i=1}^{3} b_i B_i = 0$, où les b_i sont des coefficients stœchiométriques de la réaction. On appelle respectivement N_1, N_2 et N_3 les nombres de molécules des éléments B_1, B_2 et B_3 lorsque l'équilibre est atteint. Par exemple, un mélange d'oxygène, d'hydrogène et de vapeur réagit selon la loi : $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$. La réaction chimique peut donc être écrite sous la forme : $-2H_2 - O_2 + 2H_2O = 0$. Lorsque le mélange gazeux est à l'équilibre, on admettra que l'on peut négliger toute forme d'interaction entre les molécules. En particulier, chaque gaz pourra être considéré comme un gaz parfait.

1- Quelle condition les constantes b_1, b_2 et b_3 doivent-elles satisfaire ? Dans la suite, on supposera que cette condition est satisfaite.

2- Donner la condition générale d'équilibre thermodynamique du mélange gazeux.

3- On considère une transformation infinitésimale quasistatique induisant dans le mélange gazeux de petites variations dN_i du nombre N_i de molécules de l'élément B_i.

a) Montrer que les petites variations dN_i sont reliées aux coefficients b_i qui interviennent dans la réaction chimique.

b) Montrer que la condition d'équilibre thermodynamique implique que les coefficients b_i soient reliés entre eux par l'équation linéaire : $\sum_{i=1}^{3} \mu_i b_i = 0$, dans laquelle entrent les potentiels chimiques μ_i associés à chaque type de molécules.

18. Relation de Gibbs-Duhem

Montrer que pour un système homogène on a la relation : $SdT - VdP + Nd\mu = 0$

Chapitre 2

Le monde microscopique

La physique statistique (appelée aussi mécanique statistique) permet de faire la liaison entre les mondes macroscopiques et microscopiques. À notre échelle, on peut définir une configuration particulière d'un système macroscopique (*macroétat*) en se donnant la valeur de toutes ses variables thermodynamiques indépendantes. Par exemple, pour un gaz parfait, il suffit de fixer trois paramètres choisis parmi la pression, le volume, la température et le nombre de particules du gaz. Le quatrième paramètre est alors obtenu à partir de l'équation d'état des gaz parfaits. Peu de paramètres sont donc nécessaires pour déterminer un macroétat, *i.e.* la configuration d'un système à notre échelle. Un corps macroscopique est constitué d'un nombre extrêmement grand de composants élémentaires que nous appellerons particules. Celles-ci peuvent être des atomes, des molécules, des électrons, des nucléons,... Si l'on étudie le système au niveau de ses constituants, on s'intéresse au *monde microscopique*. Il convient à ce stade d'analyser les caractéristiques principales des constituants élémentaires de ce corps tels que nous venons de les citer :

- Ils sont extrêmement petits. Cela signifie que leurs propriétés sont souvent dominées par les phénomènes quantiques.
- Ils sont extrêmement nombreux. Leur évolution ne peut donc pas être traitée individuellement mais comme un élément particulier d'un ensemble aux propriétés plus globales : c'est l'objet de la physique statistique.

Paradoxalement, il est plus facile d'introduire la physique statistique à partir de la mécanique quantique qu'à partir de la mécanique classique. Aussi ferons-nous abondamment appel aux propriétés quantiques des particules telles quelles sont décrites

dans les cours d'introduction à la mécanique quantique[1]. Il nous faudra cependant aussi construire la physique statistique à partir de la mécanique classique car celle-ci permet dans de nombreux cas, comme par exemple celui d'un gaz parfait à la température ordinaire, une description plus simple mais tout aussi réaliste de l'évolution des constituants d'un système.

À un instant donné les particules d'un système sont dans une certaine configuration que l'on appelle *micro-état*. La définition de celui-ci permet de complètement déterminer le système au niveau microscopique. Il est important de noter qu'on ne peut pas, dans la pratique, déterminer le micro-état d'un système macroscopique. En effet, considérons par exemple une mole de gaz. Nous avons $\mathcal{N}$ particules, où $\mathcal{N}$ est le nombre d'Avogadro ($\mathcal{N} = 6,02\ 10^{23}$). Même si nous utilisions la mécanique classique pour décrire l'évolution des molécules du gaz, il nous faudrait connaître $3\mathcal{N}$ positions et $3\mathcal{N}$ vitesses pour pouvoir déterminer complètement une configuration de ce système. C'est une tâche impossible à réaliser pratiquement et la connaissance d'une telle configuration serait de bien peu d'intérêt au niveau macroscopique. Néanmoins, on peut parler de celle-ci du point de vue théorique. Il est d'ailleurs nécessaire de le faire pour effectuer le lien avec le monde microscopique et introduire les bases de la physique statistique.

2.1 MICRO-ÉTATS QUANTIQUES

Un micro-état est une configuration microscopique particulière d'un système. Plutôt que d'introduire cette notion de manière formelle, illustrons-la sur quelques exemples simples qui nous permettrons d'assimiler ce concept.

2.1.1 L'atome d'hydrogène

Dans notre premier exemple, nous allons faire quelques rappels sur l'atome d'hydrogène car c'est un système simple qui existe dans la nature et dont les propriétés atomiques sont étudiées dans tous les cours élémentaires de chimie. Un atome d'hydrogène est un système constitué d'un proton et d'un électron qui interagissent par l'intermédiaire d'une force coulombienne attractive. Dans une image classique, les deux particules tournent autour du centre de masse de l'atome. Comme le proton est 1836 fois plus lourd que l'électron, on peut, en première approximation, considérer qu'il est immobile et que l'électron tourne autour de lui. Ce sont les caractéristiques de son mouvement, à lui et à lui seul, qui vont déterminer les propriétés chimiques de cet élément. Par conséquent, on est ramené à étudier le problème d'une particule : l'électron. Dans cet exemple très simple, l'énergie potentielle de l'électron est de nature coulombienne. Comme elle est définie à une constante près, nous pouvons supposer qu'elle est nulle lorsque le proton et l'électron sont infiniment éloignés l'un de l'autre. Cette énergie potentielle devient de plus en plus négative (l'électron et le proton s'attirent de plus en plus) à mesure que les deux particules se rapprochent. L'énergie totale du système, E, est égale à la somme

1. *cf.* par exemple, *Physique quantique*, même auteurs, même éditeur.

de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique. Deux cas peuvent se présenter selon la valeur de E :

• Si $E \geqslant 0$, on a un *état de diffusion* comme on peut en observer lors de la collision entre un électron et un proton. L'énergie E peut varier de façon continue et prendre toutes les valeurs possibles entre zéro et l'infini.

• Si $E < 0$, on a un *état lié*. L'électron et le proton restent toujours très proches et ne peuvent s'éloigner indéfiniment l'un de l'autre. Contrairement à ce que prévoit la mécanique classique, où E pourrait prendre n'importe quelle valeur négative, la mécanique quantique prédit, et cela est confirmé par l'expérience, que seules certaines valeurs de E sont permises. Les états d'énergie sont quantifiés et ne peuvent prendre que les valeurs :

$$\varepsilon_n = -\frac{13,6}{n^2}\ \text{eV} \qquad (1)$$

Dans cette expression, n est un entier strictement positif appelé *nombre quantique principal* (Rappelons que 1eV=1,6 10^{-19} J). L'*état fondamental* de l'atome d'hydrogène correspond à $n = 1$ et vaut $\varepsilon_1 = -13,6$ eV. Les états d'énergie supérieure sont appelés *états excités* et correspondent à $n > 1$. Pour un état d'énergie donnée, ε_n, on a plusieurs configurations possibles correspondant aux nombres quantiques ℓ, m, s, s_z qui obéissent aux lois suivantes :

• $0 \leqslant \ell \leqslant n-1$ (ℓ entier). ℓ est le nombre quantique secondaire. Il est lié au moment angulaire orbital de l'électron.

• $-\ell \leqslant m \leqslant +\ell$ (m entier). m est le nombre quantique magnétique. Il est lié à la projection du moment angulaire orbital sur l'axe z.

• $s = \frac{1}{2}$. Ce nombre quantique, que l'on appelle nombre quantique de spin, correspond à un degré de liberté purement interne de l'électron. Il n'a pas d'équivalent classique même si l'on peut lui associer l'image d'une rotation intrinsèque de la particule autour d'un axe de symétrie.

• $-\frac{1}{2} \leqslant s_z \leqslant +\frac{1}{2}$. s_z est le nombre quantique lié à la projection du spin sur l'axe z. Ce nombre ne peut varier que par sauts d'une unité. Ici, il ne peut prendre que 2 valeurs : $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

Les nombres quantiques ℓ et m sont associés au moment cinétique orbital alors que s et s_z sont associés au moment cinétique de spin.

> ***Remarque.*** Un moment angulaire orbital ou de spin se mesure en Js, *i.e.* avec des unités qui ont la même dimension que la constante de Planck h. En mécanique quantique, on peut montrer que le moment angulaire est quantifié et vaut un nombre entier ou demi-entier d'unités $\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$. Par la suite, nous mesurerons toujours les spins en unités $\hbar$. Lorsque nous dirons qu'une particule a un spin s, cela signifiera qu'elle a un spin égal à $s\hbar$.

Une configuration correspond à la donnée de l'ensemble des nombres quantiques (n, ℓ, m, s, s_z) qui permettent de décrire complètement le système au niveau microscopique : c'est un *micro-état*. Dans le cas où une même valeur de l'énergie correspond à plusieurs configurations, ou micro-états, on dit que le niveau est *dégénéré*. Le *degré de dégénérescence* est le nombre de configurations associées à ce niveau d'énergie. Par exemple,

si $n = 1$, la dégénérescence est égale à 2 ($n = 1$, $\ell = 0$, $m = 0$, $s = \frac{1}{2}$, $s_z = \pm\frac{1}{2}$). Si $n = 2$, la dégénérescence est égale à huit, *etc.* À l'état correspondant à $n = 2$ ($\varepsilon_2 = -3,4$ eV), on peut donc associer 8 micro-états.

> ***Remarque.*** On doit définir un micro-état par un ensemble complet de nombres quantiques correspondant à des observables qui peuvent être mesurées simultanément (les opérateurs associés à ces grandeurs commutent). Pour l'atome d'hydrogène, on peut choisir comme observable l'énergie, le carré du moment angulaire orbital $\mathbf{L}^2$, sa projection L_z sur l'axe z, le carré du spin $\mathbf{s}^2$ et sa projection s_z. Ce choix particulier conduit à introduire l'ensemble des nombres quantiques n, ℓ, m, s et s_z.

Nous avons déjà fait remarquer plus haut que l'existence d'états discrets en énergie n'est pas prévue par la mécanique classique. Par exemple, celle-ci autoriserait toutes les valeurs négatives de l'énergie. Mais la physique classique prévoit qu'un électron en rotation rayonne. Son énergie cinétique devrait diminuer et il tomberait finalement sur le noyau. Même dans l'état fondamental un tel atome devrait être instable ce qui n'est pas le cas. La mécanique quantique prévoit, au contraire, que l'atome d'hydrogène est stable dans son état fondamental et que les niveaux d'énergie sont quantifiés. On peut cependant avoir des transitions entre deux niveaux d'énergie par absorption ou émission d'un photon ce qui conduit, par suite de la quantification des niveaux, à l'observation de raies dans les spectres optiques. La mécanique quantique permet de calculer exactement la longueur d'onde associée à ces raies : on retrouve la loi de Ritz (1908) obtenue initialement de manière empirique. Le photon émis (ou absorbé) lors de la transition emporte (ou amène) une quantité d'énergie égale à la différence entre les valeurs de l'énergie des niveaux correspondants.

Contrairement à ce que prévoit la mécanique classique, il est impossible de localiser exactement l'électron dans l'espace. Seule la probabilité de le trouver en un point donné peut être déterminée. Cette probabilité est proportionnelle au carré de la fonction d'onde associée à l'électron. En mécanique classique, on décrirait l'électron par sa position $\mathbf{r}$ dans l'espace et par sa vitesse $\mathbf{v}$. En mécanique quantique, on le décrit à l'aide de sa fonction d'onde qui est caractérisée par la donnée d'un ensemble complet de nombres quantiques (n, ℓ, m, s, s_z). Rappelons que s et s_z sont associés à des propriétés purement quantiques de l'électron qui n'ont pas d'équivalent classique. Les nombres n, ℓ, m décrivent les propriétés de l'électron dans l'espace ordinaire. Ils sont au nombre de 3 et on peut noter que ce nombre est égal à celui des degrés de liberté dans l'espace ordinaire où, en mécanique classique, ce problème se réduit à celui d'une particule fictive tournant autour du centre de masse de l'atome (voir le problème de Kepler en mécanique classique).

> ***Remarque.*** La donnée d'un ensemble complet de nombres quantiques est nécessaire pour préciser exactement la configuration microscopique d'un système. En effet, si cet ensemble est incomplet, on ne définit pas un micro-état mais une famille de micro-états. L'analogie avec la mécanique classique va nous permettre de mieux comprendre ce point. Pour déterminer complètement la configuration d'une particule, il faut connaître sa position (x, y, z) et sa vitesse (v_x, v_y, v_z), soit 6 quantités. La donnée de 5 quantités seulement : x, y, v_x, v_y et v_z par exemple, laisse la position de la particule sur l'axe z indéterminée, ce qui correspond à une infinité de configurations différentes.

2.1.2 L'oscillateur harmonique à une dimension

L'évolution d'un poids suspendu à un ressort autour de sa position d'équilibre, après qu'il en ait été légèrement écarté, représente un exemple d'oscillateur harmonique classique. Supposons que le poids ait une masse m et qu'il soit susceptible de se déplacer dans une seule direction que nous noterons x. Nous supposerons que la position d'équilibre correspond à $x = 0$. Ce système a le comportement d'un oscillateur harmonique si son énergie potentielle, $\mathcal{U}$, est de la forme :

$$\mathcal{U} = \frac{1}{2} K x^2 \tag{2}$$

où K est une constante. Si tel est le cas, le corps de masse m est soumis à une force de rappel égale à $-\dfrac{\partial \mathcal{U}}{\partial x} = -Kx$, et l'équation du mouvement s'écrit :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -K x \tag{3}$$

où t désigne le temps. La solution de cette équation est une sinusoïde dont la pulsation ω est donnée par : $\omega = \sqrt{\dfrac{K}{m}}$. Le système oscille autour de sa position d'équilibre avec la pulsation ω, *i.e.* avec une fréquence $\nu = \dfrac{\omega}{2\pi}$. Classiquement, toutes les valeurs positives de l'énergie sont permises.

Au niveau microscopique, il existe également des systèmes dont l'énergie potentielle est une forme quadratique des coordonnées. Un exemple très simple est donné par la molécule d'hydrogène dont les deux atomes peuvent osciller le long de l'axe de symétrie de la molécule. La description correcte de tels systèmes requiert l'utilisation de la mécanique quantique. Comme pour l'atome d'hydrogène, cette théorie dit que les niveaux d'énergie, donc les pulsations, sont quantifiés. Dans le cas d'un oscillateur harmonique à une dimension, les niveaux d'énergie sont donnés par l'expression :

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \, \omega \tag{4}$$

où n est un entier positif ou nul : c'est le nombre quantique associé à un oscillateur à une dimension. Les niveaux d'énergie sont représentés sur la figure 1. Ils ne sont pas dégénérés. L'état fondamental correspond à $n = 0$ et son énergie est égale à $\varepsilon_0 = \frac{1}{2}\hbar\,\omega$. L'oscillateur « oscille » même dans son état fondamental puisque son énergie totale (cinétique plus potentielle) n'est pas nulle. Ceci est différent de la mécanique classique où l'état d'énergie le plus bas correspond à une configuration où le ressort est au repos.

Le fait que l'énergie totale d'un oscillateur harmonique ne puisse pas être nulle dans son état fondamental peut être compris à l'aide du principe d'incertitude de Heisenberg qui dit qu'il n'est pas possible de mesurer simultanément la position x et l'impulsion p_x d'une particule. En effet, on doit toujours avoir l'inégalité :

$$\Delta x \, \Delta p_x \geqslant\approx \hbar \tag{5}$$

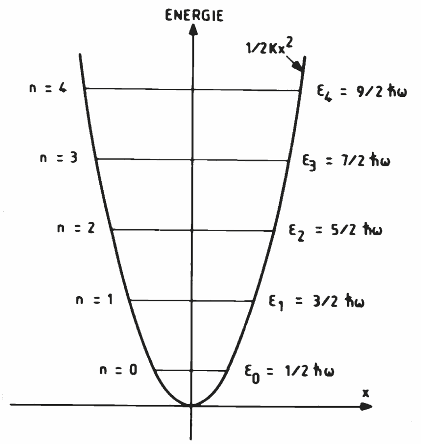


Figure 2.1

où Δx et Δp_x sont les largeurs des distributions de probabilité en x et p_x, respectivement. Comme la forme de l'énergie potentielle (voir figure 1) oblige le système à rester dans une portion finie de l'espace, on a $\Delta x \neq 0$ et positif. Il s'ensuit que $\Delta p_x \geqslant\approx \dfrac{\hbar}{\Delta x}$. Le système est donc toujours en mouvement.

2.1.3 Une particule libre dans une boîte cubique

Nous utiliserons souvent dans ce cours l'exemple d'une particule libre, de masse m et de spin nul, placée dans une boîte cubique de coté L (figure 2). L'énergie potentielle de ce système est nulle à l'intérieur de la boîte et infiniment répulsive ($\mathcal{U} = +\infty$) à l'extérieur de manière à confiner la particule à l'intérieur du cube. Comme dans les deux exemples précédents, l'énergie de la particule (purement sous forme cinétique dans ce cas) ne peut pas être quelconque. Seules certaines valeurs sont permises par la mécanique quantique. Elles sont données par l'expression :

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \tag{6}$$

où n_x, n_y et n_z sont des entiers strictement positifs. Ce sont les nombres quantiques associés à chacune des directions de l'espace : x, y et z. Dans l'annexe A6 nous montrons comment on obtient l'expression (6) en résolvant analytiquement l'équation de Schrödinger associée à la particule. Posons par commodité :

$$\varepsilon_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \tag{7}$$

l'équation (6) peut alors s'écrire :

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \varepsilon_0\,(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \tag{8}$$

L'état fondamental correspond à $n_x = n_y = n_z = 1$ et son énergie vaut $\varepsilon_{111} = 3\varepsilon_0$. Il n'est pas dégénéré. Le premier état excité peut être construit de 3 manières différentes :

$$\begin{array}{lll} n_x = 2 & n_y = 1 & n_z = 1 \\ n_x = 1 & n_y = 2 & n_z = 1 \\ n_x = 1 & n_y = 1 & n_z = 2 \end{array}$$

Ces trois configurations, ou micro-états, conduisent en effet à la même valeur de l'énergie :

$$\varepsilon_{211} = \varepsilon_{121} = \varepsilon_{112} = 6\,\varepsilon_0 \tag{9}$$

La dégénérescence du premier état excité est donc égale à trois. On peut, de la même manière, construire les états excités suivants en prenant garde de bien ordonner les niveaux d'énergie par ordre croissant. Cette tâche devient bien vite difficile dès que n_x, n_y et n_z prennent des valeurs appréciables. Énumérons, par exemple, le second et le troisième état excité ainsi que leur dégénérescence :

$$\begin{array}{llll} 2^{\text{ème}} \text{ état excité : } & \varepsilon_{221} & = & \varepsilon_{212} = \varepsilon_{122} = 9\varepsilon_0 \quad \text{dégénérescence=3} \\ 3^{\text{ème}} \text{ état excité : } & \varepsilon_{311} & = & \varepsilon_{131} = \varepsilon_{113} = 11\varepsilon_0 \quad \text{dégénérescence=3} \end{array}$$

Chaque configuration particulière correspond à un micro-état. Ainsi le deuxième état excité est associé à trois micro-états.

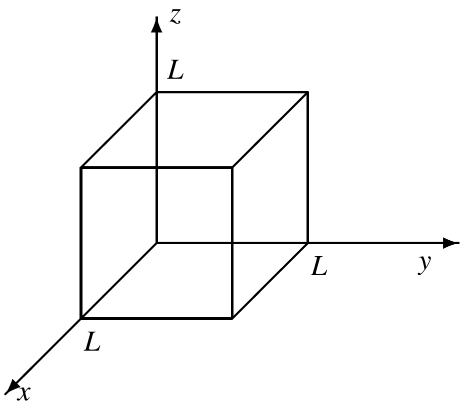


Figure 2.2

Remarque. Les entiers n_x, n_y et n_z doivent être strictement positifs. Aucun d'entre eux ne peut être nul à cause du principe d'incertitude de Heisenberg pour les mêmes raisons que celles invoquées à propos de l'oscillateur harmonique. En effet, la particule étant localisée dans la boîte, Δx, Δy ou Δz sont au plus de l'ordre de L. Donc Δp_x, Δp_y et Δp_z ne peuvent être nuls. L'énergie associée à chaque degré de liberté ne peut être nulle, ce qui implique que les nombres quantiques sont des entiers strictement positifs.

Il nous reste à analyser, sur un problème pratique, les conditions d'application de ces modèles microscopiques. Nous allons voir que, pour la plupart des systèmes macroscopiques, il n'est pas nécessaire d'avoir recours à la mécanique quantique et qu'un traitement classique peut constituer une approximation suffisante. Plaçons-nous dans le cadre d'un problème typique de physique statistique, celui des gaz parfaits, et considérons de l'hélium. C'est un bon exemple de gaz parfait car chaque atome n'interagit que très faiblement avec ses voisins. Son énergie interne est donc purement d'origine cinétique. On place une mole (soit $\approx$ 4 g et $\approx 6,02\,10^{23}$ atomes~ !) de ce gaz à la température $T = 273$ K et à la pression atmosphérique ($P \approx 10^5$ pascals) dans un récipient cubique de côté L. L'équation d'état des gaz parfaits (équation (1) du chapitre 1) nous conduit à $L = 0,28$ m. D'un point de vue microscopique, le récipient cubique contient un ensemble de particules libres indépendantes de très petite taille auxquelles la mécanique quantique attribue des énergies réparties suivant des valeurs discrètes (équation 6) qui sont égales à des multiples entiers de fois ε_0 définie par (7) : $\varepsilon_0 = \dfrac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} \approx 10^{-40}$ J $\approx 6,3\,10^{-22}$ eV, où m est la masse d'un atome d'hélium ; soit : $m = 4\,10^{-3}/6\,10^{23} = 6,7\,10^{-27}$ kg. Pour déterminer l'ordre de grandeur des nombres quantiques (n_x, n_y, n_z) des niveaux que vont peupler les atomes du gaz, nous allons utiliser les propriétés macroscopiques de celui-ci : le premier principe de la thermodynamique et l'expérience de Joule nous ont montré (exercice 9, chapitre 1) que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température. En fait, nous verrons par la suite que l'énergie cinétique moyenne d'un atome d'hélium à la température T est égale à $<\varepsilon>= 3kT/2$, où $k = \dfrac{R}{\mathcal{N}}$ est la constante de Boltzmann, ce qui correspond à : $<\varepsilon>= 3kT/2 = 5,65\,10^{-21}$ J $= 3,5\,10^{-2}$ eV. L'énergie cinétique moyenne, $<\varepsilon>$, est donc considérablement supérieure à ε_0. Si l'on suppose que $n_x = n_y = n_z$, on trouve : $3n_x^2\varepsilon_0 =<\varepsilon>\Longrightarrow n_x \approx 4\,10^9$. Les nombres n_x, n_y et n_z sont donc extrêmement grands. On peut montrer dans ce cas que la mécanique classique constitue une excellente approximation de la mécanique quantique. Par conséquent, l'évolution d'un atome d'hélium dans les conditions normales peut être décrite à l'aide de concepts classiques.

Remarque. La valeur de ε_0 est extrêmement faible comparée aux énergies mises en jeu dans les processus macroscopiques. Cette quantité d'énergie représente l'ordre de grandeur de la différence d'énergie entre deux niveaux. Or, même pour un système macroscopique isolé, il n'est pas possible de définir l'énergie totale, E, avec une telle précision. Il existe en effet sur E une incertitude ΔE bien supérieure à ε_0. Cette incertitude, dont l'existence conduit à une certaine indétermination quant au micro-état occupé par le système, provient de l'existence d'interactions résiduelles avec le milieu extérieur. Celles-ci peuvent induire des transitions entre différents micro-états appartenant au domaine $[E - \Delta E\ ,\ E + \Delta E]$. L'incertitude ΔE a par ailleurs une limite inférieure finie d'origine purement quantique : en effet, l'observation du système ne peut pas avoir lieu pendant un intervalle de temps Δt infini. D'après le principe de Heisenberg, l'incertitude sur le temps et l'énergie doivent satisfaire à l'inégalité : $\Delta E\,\Delta t \geqslant \hbar$. Pour $\Delta t = 1$ mn, par exemple, on a : $\Delta E \geqslant \dfrac{\hbar}{\Delta t} = \dfrac{1,054\,10^{-34}}{60} = 1,76\,10^{-36}$ J, ce qui est encore bien supérieur à ε_0.

2.1.4 Les systèmes à N particules

Nous n'avons considéré jusqu'à présent que des systèmes à un degré de liberté ou à une particule (dans le cas de l'atome d'hydrogène, le proton était supposé au repos). Pour chacun de ces exemples, nous avons donné l'expression des niveaux d'énergie et introduit la notion de micro-état. Un niveau d'énergie peut être associé à plusieurs micro-états s'il est dégénéré. Ces micro-états sont parfois appelés états de *particule individuelle* (ou *à une particule*) car ils sont relatifs à une seule particule. Il est souvent commode de considérer des diagrammes d'énergie comme celui représenté sur la figure 3. Il correspond au problème d'une particule libre dans une boîte cubique que nous avons déjà discuté plus haut. L'axe vertical permet de représenter les valeurs de l'énergie de façon croissante. Lorsque le niveau n'est pas dégénéré, on trace une barre horizontale mais on en trace n s'il est dégénéré n fois. Chaque barre horizontale est donc associée à un micro-état. Ce diagramme permet de décrire tous les micro-états du système : il suffit de placer la particule, symbolisée par un gros point, sur l'une de ces barres horizontales. La figure nous montre l'exemple du premier et du troisième état excité. On excite le système en augmentant l'énergie de la particule c'est-à-dire en faisant monter celle-ci sur des états d'énergie plus élevée.

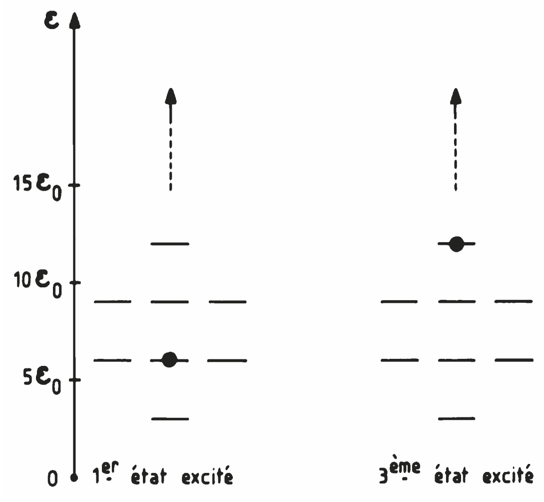


Figure 2.3

Les systèmes réels sont plus complexes que les exemples présentés plus haut car ils comportent un nombre élevé, N, de particules identiques (ce nombre peut être de l'ordre du nombre d'Avogadro). Il nous faut maintenant définir un micro-état pour un système à N particules. Dans le cas le plus général, les N particules ont des interactions entre elles qui mettent en jeu deux ou même plusieurs particules. C'est par exemple le cas pour un ensemble de N électrons. Chacun d'entre eux interagit avec les $N - 1$ autres par l'intermédiaire de la force de Coulomb qui est répulsive et inversement proportion-

nelle à la distance séparant deux électrons. On peut aussi avoir des interactions plus complexes : c'est le cas des nucléons dans le noyau. En général, l'énergie totale d'un tel système n'est pas égale à la somme des énergies associées à chaque particule car il n'est pas possible de séparer l'énergie potentielle totale en contributions individuelles associées à chaque particule et ne dépendant que de la position de celle-ci. La résolution de l'équation de Schrödinger permet, en principe, d'obtenir les niveaux d'énergie, ainsi que les micro-états d'un système à N particules, mais cette équation n'est généralement pas soluble dans des cas aussi compliqués et des approximations sont nécessaires.

Il arrive parfois que les interactions complexes entre les particules se traduisent, avec une bonne approximation, par un potentiel moyen. Dans une telle situation, le problème se simplifie beaucoup car il suffit de considérer que chaque particule évolue dans ce potentiel moyen sans interaction avec les autres particules. On peut alors encore de parler d'états individuels. Mais il faut remarquer que c'est l'ensemble des particules qui crée le potentiel moyen si bien que l'évolution de l'une quelconque d'entre elles modifie celui-ci qui, à son tour, entraîne une modification de l'évolution de toutes les particules. Il est important de noter que les niveaux de particules individuelles vont être différents, dans le système à N particules, de ceux du système à une particule, car le potentiel moyen change lorsque l'on ajoute des particules au système. Pour s'en convaincre, il suffit de penser à la structure des atomes. Dans tous les cours élémentaires de chimie, on construit la configuration d'un atome dans son état fondamental en mettant les électrons dans des états de particules individuelles car l'interaction entre les électrons peut se traduire approximativement par un potentiel moyen. Dans cette approximation, la séquence des niveaux d'énergie des atomes est la même que celle de l'atome d'hydrogène. Toutefois, la valeur de l'énergie associée à ces niveaux est différente car le potentiel moyen change lorsque le nombre d'électrons augmente. Ainsi le potentiel d'ionisation, qui représente l'énergie nécessaire pour arracher l'électron le moins lié, est de 13,6 eV pour l'atome d'hydrogène, alors qu'il est de 24,58 eV pour le premier électron de l'atome d'hélium, et de 54,4 eV pour le second.

La situation est plus simple lorsque les N particules sont indépendantes (gaz parfait), *i.e.* sans interaction entre elles. Dans ce cas, et dans ce cas seulement, les niveaux de particule individuelle restent inchangés par l'ajout de nouvelles particules. La construction des micro-états se fait alors très simplement en occupant les états de particules individuelles selon des règles que nous préciserons plus loin car elles dépendent de la nature des particules mises en jeu.

En résumé, nous voyons que la description d'un état à N particules est difficile si celles-ci interagissent entre elles de manière importante ou compliquée. Le problème le plus simple est constitué par N particules indépendantes. Dans cet ouvrage, nous nous limiterons la plupart du temps à cette situation car elle suffit pour comprendre les bases de la physique statistique. Mais il est important de se souvenir que les états à N particules peuvent être beaucoup plus compliqués et qu'ils ne peuvent pas toujours se représenter en termes d'états individuels.

2.2 BOSONS ET FERMIONS

2.2.1 Définitions

La plupart des objets sont discernables au niveau macroscopique. Si ce n'est pas le cas, on peut, sans changer aucunement leurs propriétés, les marquer pour pouvoir les distinguer (boules de billard de couleurs différentes, par exemple). Ce n'est pas le cas au niveau microscopique où toutes les particules de même nature sont indiscernables et où il n'est pas possible de les « marquer » sans les perturber fortement. Ainsi, pour distinguer deux atomes d'hydrogène, il faudrait modifier la structure de l'un d'entre eux mais on n'aurait alors plus l'atome dans son état fondamental. L'expérience montre que toutes les particules de la nature ont un spin s (exprimé en unités $\hbar$) qui est soit *entier* soit *demi-entier*. Selon la valeur du spin, les particules appartiennent à deux familles différentes : les *bosons* si s est entier, et les *fermions* s'il est demi-entier. Par exemple, l'électron qui a un spin égal à $\frac{1}{2}$ est un fermion alors que le photon, qui a un spin égal à 1, est un boson (le photon est néanmoins un cas un peu particulier comme nous le verrons dans le chapitre 9). Les fermions et les bosons ont les propriétés suivantes :

- La fonction d'onde d'un système constitué de plusieurs fermions est *antisymétrique* par rapport à l'échange de particules. Cela signifie que le signe de la fonction d'onde change si l'on permute deux particules dans l'espace. Cette propriété implique que deux particules ne peuvent pas être dans le même état quantique. C'est ce que l'on appelle le *principe d'exclusion de Pauli*. On dit que les fermions obéissent à la *statistique de Fermi-Dirac*. Un déterminant est un objet mathématique qui satisfait à ces propriétés : si l'on permute deux lignes ou deux colonnes, le déterminant change de signe. Si deux lignes ou deux colonnes sont identiques, le déterminant est nul. Ces propriétés d'antisymétrie font que la fonction d'onde totale d'un système de fermions peut parfois être représentée par un déterminant.
- La fonction d'onde d'un système de bosons doit être *symétrique* par rapport à l'échange de deux particules. Plusieurs bosons peuvent se trouver dans la même configuration quantique. On dit qu'ils obéissent à la *statistique de Bose-Einstein*.

2.2.2 Micro-états et spin

En mécanique quantique, un micro-état est déterminé par la donnée d'un ensemble complet de nombres quantiques qui permettent de préciser de manière unique la configuration du système. Revenons sur l'exemple d'une particule libre dans une boîte cubique et supposons que celle-ci ait un spin s. Dans ce cas, la donnée des nombres quantiques n_x, n_y et n_z n'est plus suffisante pour décrire un micro-état. Il est nécessaire d'introduire deux nombres quantiques supplémentaires : s et s_z, où s_z est la projection du spin sur l'axe z. Nous savons que s_z ne peut prendre que des valeurs comprises entre $-s$ et $+s$ par sauts d'une unité. Il y a donc $2s + 1$ valeurs possibles de s_z.

- Pour une particule de spin nul, un micro-état est défini par la donnée de cinq nombres quantiques : $n_x, n_y, n_z, s = 0$ et $s_z = 0$. Comme s et s_z ont la même valeur pour

tous les micro-états, ils ne jouent aucun rôle dans le décompte de ceux-ci. Les micro-états sont alors complètement déterminés par la simple donnée de n_x, n_y et n_z. C'est la situation que nous avons traitée plus haut dans la section 2.1.3

• Lorsque le spin de la particule est différent de zéro, il faut absolument préciser les valeurs de s et s_z. Par exemple, si $s = 1$ et si ce n'est pas un photon, s_z peut prendre 3 valeurs : -1,0 et +1. Pour n_x, n_y et n_z fixés, on peut définir trois micro-états (n_x, n_y, n_z, s, s_z) :

$$n_x, n_y, n_z, 1, -1 \quad ; \quad n_x, n_y, n_z, 1, 0 \quad ; \quad n_x, n_y, n_z, 1, +1$$

Dans le cas de particules indépendantes, il est souvent commode de considérer séparément les degrés de liberté liés au spin des particules, de ceux qui sont liés à l'espace ordinaire. La raison en est simple : on peut résoudre dans une première étape le problème sans s'occuper du spin et obtenir les configurations à une particule. Ces configurations correspondent en fait aux micro-états associés à une particule de spin nul. Dans une seconde étape, on peuple certaines de ces configurations avec les particules, en tenant compte de la statistique à laquelle elles obéissent (Fermi-Dirac ou Bose-Einstein).

> ***Remarque.*** Le cas du photon, qui est une particule de spin 1, est un peu particulier. Comme il se déplace à la vitesse de la lumière, la théorie de la relativité n'autorise que deux projections pour s_z au lieu des trois qui sont théoriquement possibles. Elles correspondent aux deux états de polarisation de la lumière observés expérimentalement. Nous reparlerons de ce problème dans le chapitre 9, à propos du gaz de photons.

Exemples. Considérons une particule libre, de spin s, dans une boîte cubique. Supposons que son énergie soit égale à $12\varepsilon_0$ (état $n_x = n_y = n_z = 2$). Pour une particule sans spin, cet état d'énergie n'est pas dégénéré et correspond à une seule configuration que nous noterons (2,2,2). Néanmoins, chaque particule a un spin s dont il faut tenir compte. Voyons à présent, sur trois exemples simples, la manière dont on procède pour construire un micro-état une fois la première étape franchie :
1- Si $s = 0$, nous n'avons qu'une configuration, *i.e.* un seul micro-état, associée au niveau d'énergie $12\varepsilon_0$. Nous la noterons $(2, 2, 2, 0, 0)$.
2- Si $s = \frac{1}{2}$, nous avons deux configurations possibles notées $(2, 2, 2, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ et $(2, 2, 2, \frac{1}{2}, +\frac{1}{2})$. Ainsi, pour une particule libre de spin $\frac{1}{2}$ placée dans une boîte cubique, nous avons 2 micro-états d'énergie $12\varepsilon_0$.
3- Si $s = \frac{3}{2}$, s_z peut prendre $2s + 1 = 4$ valeurs différentes. Au niveau d'énergie $12\varepsilon_0$ correspondent 4 micro-états : $(2, 2, 2, \frac{3}{2}, -\frac{3}{2})$, $(2, 2, 2, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2})$, $(2, 2, 2, \frac{3}{2}, +\frac{1}{2})$ et $(2, 2, 2, \frac{3}{2}, +\frac{3}{2})$. La dégénérescence de ce niveau d'énergie est égale à 4.

Dans l'exemple précédent, nous nous sommes limités au cas d'une seule particule. Si nous avons plusieurs particules indépendantes, on procède de la même manière en prenant bien garde de ne pas confondre états à une particule et états à N particules. Pour illustrer ceci, considérons 2 particules indépendantes et indiscernables dans une boîte cubique. Supposons que l'énergie totale de ce système soit égale à $15\varepsilon_0$, que l'une des particules soit sur le niveau $3\varepsilon_0$ et l'autre sur le niveau $12\varepsilon_0$. En fait, on pourrait aussi obtenir $15\varepsilon_0$ par la combinaison $9\varepsilon_0$ et $6\varepsilon_0$. Un micro-état associé à ce système de deux particules est déterminé par la donnée de 10 nombres quantiques : 5 se rapportent à la particule numéro un et 5 à la particule numéro deux. Nous le noterons par : $(n_{x_1}, n_{y_1}, n_{z_1}, s_1, s_{z_1}, n_{x_2}, n_{y_2}, n_{z_2}, s_2, s_{z_2})$.

1- Pour $s = 0$ nous avons un seul micro-état correspondant à $(12\varepsilon_0 + 6\varepsilon_0)$: (1,1,1,0,0,2,2,2,0,0). Puisque les particules sont indiscernables, notons qu'il n'y a pas lieu de considérer la configuration : (2,2,2,0,0,1,1,1,0,0) qui est identique à la précédente.
2- Si $s = \frac{1}{2}$, le niveau d'énergie est 4 fois dégénéré puisque sur chaque niveau à une particule nous pouvons mettre, de manière indépendante, une particule avec $s_z = \pm\frac{1}{2}$. Ces micro-états s'écrivent :

$$(1, 1, 1, \tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}, 2, 2, 2, \tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}) \quad (1, 1, 1, \tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}, 2, 2, 2, \tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2})$$
$$(1, 1, 1, \tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}, 2, 2, 2, \tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}) \quad (1, 1, 1, \tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}, 2, 2, 2, \tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2})$$

Un micro-état associé à une particule libre dans une boîte cubique correspond à la donnée de cinq nombres quantiques. Pour deux particules il en faut dix et pour N particules $5N$.

> ***Remarque.*** La manière de procéder en deux étapes, qui consiste à résoudre le problème dans l'espace pour obtenir les configurations, puis d'occuper celles-ci par les particules, ne peut se faire que si les interactions entre les particules ne dépendent pas du spin, sinon les niveaux d'énergie et les configurations seraient modifiés.

2.3 SYSTÈMES À N PARTICULES INDÉPENDANTES

Nous allons à présent appliquer les notions précédentes à quelques exemples simples. Considérons un système où les niveaux d'énergie à une particule sont régulièrement espacés et non dégénérés lorsque l'on ne tient pas compte du spin. Prenons pour origine des énergies le niveau le plus bas et comme unité la différence entre deux niveaux consécutifs. Nous allons, dans plusieurs cas, étudier l'état d'un système constitué de trois particules indépendantes dont l'énergie totale est égale à trois unités.

2.3.1 Particules discernables

Bien qu'irréaliste, cette situation est intéressante pour illustrer la manière dont on décompte les micro-états. Supposons qu'une particule soit bleue (B), l'autre rouge (R) et la dernière jaune (J). Oublions pour le moment la nature des particules et cherchons de combien de manières différentes trois particules peuvent conduire à 3 unités d'énergie. On trouve trois configurations possibles (figure 4) :
1- Une particule sur le niveau 3 et deux sur le niveau zéro.
2- Une particule sur chacun des trois premiers niveaux.
3- Trois particules sur le premier niveau.

Considérons à présent la nature des particules et évaluons le nombre de micro-états associés à chaque configuration. Nous noterons un micro-état par (n_B, n_R, n_J) où n_B, n_R et n_J repèrent les niveaux occupés par les particules B, R et J, respectivement. Pour la première configuration, (figure 4a), nous avons trois micro-états possibles : (3,0,0), (0,3,0) et (0,0,3). Pour la seconde, nous avons les 6 possibilités indiquées sur la figure 4b et pour la troisième configuration nous n'avons qu'une seule possibilité (figure 4c). Au total, pour ce système à trois particules, la dégénérescence du niveau d'énergie est égale à 10 et nous avons 10 micro-états différents à trois particules.

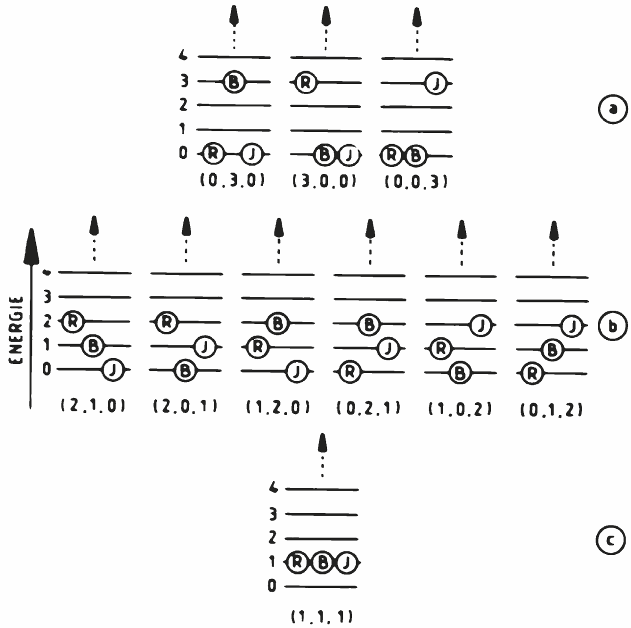


Figure 2.4

2.3.2 Particules indiscernables

Supposons à présent que les particules soient indiscernables. Nous allons considérer séparément le cas des bosons et des fermions.

Bosons

Supposons que les trois particules soient des bosons de spin nul. Comme il n'y a pas de restriction pour l'occupation des niveaux à une particule (statistique de Bose-Einstein), chacune des configurations décrites dans la section 2.3.1 ne correspond qu'à un seul micro-état. Par conséquent nous n'avons au total que trois micro-états (figure 5a).

> ***Remarque.*** Si le spin des bosons est égal à 1, s_z peut prendre trois valeurs différentes : $s_z = -1, 0, +1$ (on suppose que les particules ne sont pas des photons). Le nombre de micro-états est plus difficile à évaluer car il ne faut pas compter plusieurs fois les configurations identiques. En procédant de la même manière que pour l'exercice 5, on trouve : $3 \times 6 = 18$ micro-états pour la configuration (3,0,0) ; $3 \times 3 \times 3 = 27$ pour (2,1,0) ; et 10 micro-états pour la configuration (1,1,1). Dans ce dernier cas, le problème équivaut à choisir 3 nombres $1 \leqslant i, j, k \leqslant 3$ tels que $i \leqslant j \leqslant k$. Les nombres i, j, k représentent l'une des trois projections possibles du spin.

Fermions

Supposons enfin que les trois particules soient des fermions de spin $\frac{1}{2}$ (des électrons par exemple). Le principe d'exclusion de Pauli empêche deux fermions d'avoir les mêmes

nombres quantiques. Ceci va réduire le nombre de micro-états possibles par rapport à la statistique de Bose-Einstein. Ainsi, la configuration où l'on a trois particules dans l'état 1 est impossible. En effet, si pour le premier électron $s_z = -\frac{1}{2}$, le second ne peut être que dans l'état $s_z = +\frac{1}{2}$. Il n'est donc pas possible de mettre un troisième électron sur le même niveau d'énergie. La première configuration conduit à 2 micro-états alors que la deuxième donne 8 micro-états car, pour chaque électron, nous avons le choix entre 2 valeurs de s_z, ce qui donne une dégénérescence de $2 \times 2 \times 2 = 8$ (figure 5b).

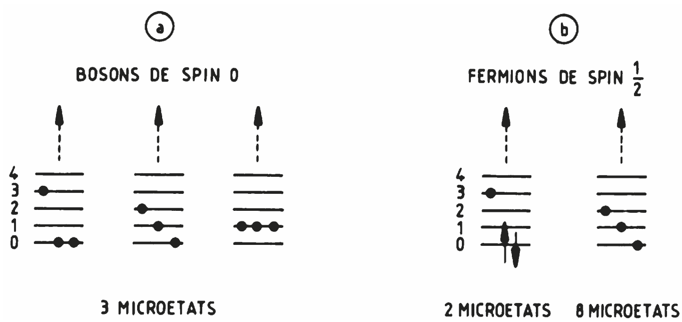


Figure 2.5

2.4 MICRO-ÉTATS ET MACROÉTATS

Les exemples précédents nous ont montré que le nombre de micro-états associés à une énergie totale donnée dépend fortement de la nature des particules : bosons ou fermions. Or la détermination de ce nombre est fondamentale lorsque l'on essaie de décrire un système macroscopique en utilisant la physique statistique. En effet, l'étude d'un système macroscopique ne peut être faite que par l'intermédiaire de ses paramètres thermodynamiques qui sont peu nombreux comparés au nombre de variables nécessaires pour décrire le système au niveau microscopique. Prenons l'exemple d'une mole de gaz parfait, constituée de particules de spin nul, dans une boîte cubique : un macroétat est complètement déterminé si l'on connaît 2 paramètres macroscopiques (P et T par exemple) alors qu'il faudrait connaître $3\mathcal{N}$ nombres quantiques pour déterminer un micro-état particulier. La réduction d'information est donc immense lorsque l'on passe du niveau microscopique au niveau macroscopique. Ceci implique qu'un macroétat donné englobe un grand nombre de micro-états.

Analogie. Considérons un pays qui a 50 millions d'habitants et supposons que 10 millions d'entre eux vivent dans la capitale. Cette donnée peut être considérée comme l'analogue d'un macroétat et correspond à une toute petite information sur le pays. L'analogue du micro-état pourrait correspondre à la donnée du nom des habitants et de leur adresse. Ainsi, il y a une multitude de manières différentes d'avoir une capitale ayant 10 millions d'habitants : il suffit de choisir 10 millions de personnes parmi les 50 millions.

En physique statistique, l'énergie totale d'un système joue un rôle privilégié car c'est une quantité conservée si celui-ci est isolé. Il faut donc pouvoir calculer le nombre de micro-états associés à un système dont l'énergie E est constante et dont d'autres paramètres macroscopiques sont fixés. Nous désignerons par $\Omega(E)$ le nombre de micro-états *accessibles* au système lorsque son énergie totale est égale à E. Dans la section 2.3 nous avons déjà évalué $\Omega(E)$ sur des exemples académiques, mais simples. Les valeurs de $\Omega(E)$ trouvées étaient petites, ce qui n'est pas le cas pour un système macroscopique qui contient $N \approx \mathcal{N}$ particules et dont la température est loin du zéro absolu. En effet, un système à N particules a $f = 3N$ degrés de liberté. Par exemple, si c'est un gaz parfait, composé d'atomes de spin nul enfermés dans une boîte cubique, nous avons vu qu'il fallait f nombres quantiques pour caractériser un micro-état. On peut montrer que le nombre de micro-états d'un système normal (nous préciserons ce point dans le chapitre 5) dont l'énergie est égale à E varie *très approximativement* comme :

$$\Omega(E) \sim E^f \tag{10}$$

Pour un système à notre échelle, où N peut être de l'ordre de 10^{23} particules, ce nombre est extraordinairement grand. De manière générale, les nombres que l'on a à considérer en physique statistique sont extrêmement grands. Ils sont de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à ceux que l'on utilise en astronomie ou en astrophysique et qui sont déjà très grands.

Une des tâches principales de la physique statistique consiste à évaluer $\Omega(E)$. Bien sûr, on ne procède pas comme dans les exemples de la section 2.3 car les situations réelles sont plus complexes et ne le permettraient pas.

Remarque. Les particules de la nature sont soit des bosons, soit des fermions. Il faut tenir compte de la statistique à laquelle elles obéissent pour construire les micro-états d'un système à N particules. Cette distinction n'est importante que lorsque le système a un comportement quantique, par exemple lorsque la température est proche du zéro absolu. Pour un gaz parfait à la température ordinaire, dont les constituants peuvent être décrits par la mécanique classique, une telle distinction n'est pas nécessaire et on peut supposer qu'il est composé de particules indiscernables obéissant à une nouvelle statistique appelée statistique de Maxwell-Boltzmann. Celle-ci représente la limite classique des statistiques de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein. Elle s'applique lorsque le taux d'occupation des niveaux de particules individuelles est très faible comparé à l'unité, *i.e.* lorsque l'on est loin du zéro absolu. Nous préciserons ces points en détail dans le chapitre 9.

2.5 L'ESPACE DE PHASE

On se trouve souvent confronté à des problèmes physiques qui peuvent être décrits avec une excellente approximation par la mécanique classique. Aussi n'est il pas nécessaire d'invoquer, pour ces cas là, la mécanique quantique. Pour pouvoir développer une théorie statistique à partir de la mécanique classique, il faut introduire aussi la notion de micro-état et s'assurer que l'on trouve le même résultat qu'en mécanique quantique lorsque l'on calcule $\Omega(E)$. C'est ce à quoi nous allons nous attacher à présent et, pour ce faire, nous devons introduire la notion d'*espace de phase*.

Nous allons procéder comme pour le cas quantique et considérer un système constitué d'une particule de masse m. Au temps t il est possible de calculer la position $\mathbf{r}$ de la particule et son impulsion $\mathbf{p}$ si l'on connaît :
1- les forces auxquelles elle est soumise en chaque point de l'espace,
2- sa position $\mathbf{r}_0$ et son impulsion $\mathbf{p}_0$ au temps $t = 0$ (conditions initiales). Notons que nous avons choisi d'utiliser l'impulsion $\mathbf{p}$ plutôt que la vitesse $\mathbf{v}$. Ces deux quantités sont reliées par : $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$. Dans le cas d'une force dérivant d'un potentiel $\mathcal{U}$, l'équation fondamentale de la dynamique qui régit l'évolution de la particule s'écrit :

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathbf{r}} = -\vec{\nabla}\mathcal{U} \tag{11}$$

où $\vec{\nabla} = \dfrac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$ représente l'opérateur gradient par rapport aux coordonnées. Sachant que $\mathbf{p}$ est défini par l'équation :

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\mathbf{p}}{m} \tag{12}$$

les équations (11) et (12) permettent, après intégration et utilisation des conditions initiales pour déterminer les constantes d'intégration, de calculer $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$ au temps t. Il est important de noter que l'on détermine de manière univoque $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$ au temps t si l'on connaît $\mathbf{r}_0$, $\mathbf{p}_0$ et les équations différentielles du mouvement.

Remarque. Notons que les équations (11) et (12) se rapportent aux vecteurs $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$. Si on les écrit pour chacune des composantes x, y, z, p_x, p_y et p_z, on a six équations se rapportant à des scalaires. Par exemple, pour les composantes dirigées suivant l'axe x on a :

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial x} \quad \text{et} \quad \frac{dx}{dt} = \frac{p_x}{m} \tag{13}$$

À ce stade, il est commode d'introduire l'espace de phase de la particule. C'est un espace cartésien à six dimensions dont les axes sont associés aux variables x, y, z, p_x, p_y et p_z. Nous donnons, dans la figure 6, une représentation schématique à 2 dimensions de cet espace de phase. Une configuration du système correspond à la donnée explicite des quantités $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$ que l'on peut représenter dans l'espace de phase par un point ayant ces coordonnées.

Ainsi, au temps $t = 0$, la particule est en $\mathbf{r}_0, \mathbf{p}_0$. Au cours du temps, ce point évolue et décrit une courbe appelée trajectoire dans l'espace de phase. Au temps t ce point sera en $\mathbf{r}(t)$ et $\mathbf{p}(t)$ de la figure 6. Sa position est complètement déterminée par la donnée des conditions initiales et par la connaissance des équations du mouvement. Comme l'évolution de la particule est univoque, deux trajectoires dans l'espace de phase ne peuvent pas se croiser. Si cela était possible, en prenant ce point d'intersection comme conditions initiales, on pourrait obtenir deux solutions distinctes des équations du mouvement, ce qui est interdit pour des raisons mathématiques.

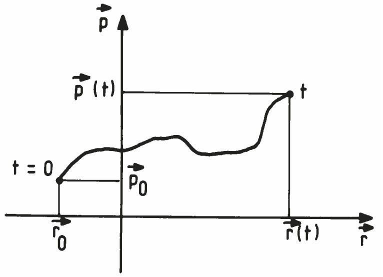


Figure 2.6

La généralisation à un système à N particules est immédiate. La configuration d'un tel système est déterminée si l'on connaît $3N$ positions et $3N$ impulsions. L'espace de phase a donc $6N$ dimensions. Au cours de son évolution, le système décrit une trajectoire dans cet espace. Comme nous l'avons signalé précédemment dans le cas particulier d'une particule, deux trajectoires ne peuvent se couper. Remarquons que si f est le nombre de degrés de liberté d'un système, la dimension de l'espace de phase est égale à $2f$ (f pour les coordonnées d'espace et f pour les impulsions associées).

Exemple. Étudions la trajectoire dans l'espace de phase associée à un oscillateur harmonique à une dimension dont l'énergie totale est égale à E. Nous supposerons que cet oscillateur correspond à une masse m suspendue à un ressort dont la rigidité est égale à K. L'énergie totale est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle :

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} K q^2 \tag{14}$$

où p et q désignent respectivement l'impulsion et la coordonnée. Au cours du temps, le point représentatif du système dans l'espace de phase est toujours sur une courbe dont l'équation est donnée par (14) : c'est une ellipse dont les demi-axes sont respectivement $\sqrt{2mE}$ et $\sqrt{\frac{2E}{K}}$.

Nous avons dit plus haut (section 2.1.3) que l'énergie d'un système est toujours définie avec une incertitude $\delta E \ll E$. Nous dirons par exemple que l'énergie du système est comprise entre E et $E + \delta E$. Les trajectoires dans l'espace de phase seront donc toutes comprises entre deux surfaces d'énergie (nous sommes dans un espace à $6N$ dimensions) correspondant à E et $E + \delta E$. Dans l'exemple de l'oscillateur harmonique à une dimension, les trajectoires accessibles seront toutes comprises entre les deux ellipses indiquées sur la figure 7. La première est donnée par l'équation (14) et la seconde par l'équation :

$$E + \delta E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} K q^2 \tag{15}$$

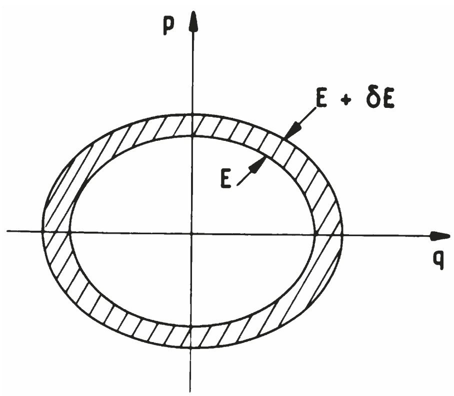


Figure 2.7

2.6 MICRO-ÉTATS CLASSIQUES

2.6.1 Configurations et micro-états classiques

En physique statistique quantique, nous avons défini un micro-état comme une configuration microscopique particulière du système. Si nous pouvons appliquer la mécanique classique, et si nous voulons développer une physique statistique classique, il faut retrouver, pour une énergie totale donnée, le même nombre de micro-états classiques que dans l'approche quantique. Cette contrainte nous interdit d'identifier un micro-état classique à une configuration particulière de l'espace de phase. En effet, pour un système d'énergie donnée, la mécanique classique prévoit, sauf cas particuliers, une infinité de configurations puisque les variables de l'espace de phase peuvent varier de manière continue.

Exemple. Revenons à l'étude d'une particule libre de masse m dans une boîte cubique et négligeons le spin qui est une notion n'ayant pas d'équivalent classique. Nous savons que le nombre de micro-états quantiques accessibles au système, lorsque son énergie est comprise entre E et $E + \delta E$, est fini. En effet, les micro-états sont caractérisés par l'ensemble des nombres quantiques n_x, n_y et n_z qui sont des entiers positifs satisfaisant aux inégalités :

$$E \leqslant \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}\,(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \leqslant E + \delta E \tag{16}$$

Le nombre de micro-états quantiques peut être très grand mais reste fini. La mécanique classique prévoit au contraire qu'il existe un nombre infini de configurations associées au problème précédent. Elles sont données par les valeurs de x, y, z, p_x, p_y et p_z qui satisfont aux conditions suivantes :

$$0 \leqslant x \leqslant L,\ 0 \leqslant y \leqslant L,\ 0 \leqslant z \leqslant L \text{ et } E \leqslant \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \leqslant E + \delta E \tag{17}$$

(même pour un oscillateur harmonique à une dimension (figure 7) il y a une infinité de points (configurations) compris entre les ellipses associées à E et $E + \delta E$).

Il faut donc, à ce stade, introduire une hypothèse supplémentaire pour définir un micro-état qui soit l'équivalent classique du micro-état quantique. Nous allons expliquer cette hypothèse sur un exemple constitué d'une particule évoluant dans un espace à une dimension. Nous appellerons q la coordonnée et p l'impulsion. L'espace de phase associé est à 2 dimensions et nous le subdiviserons en petites cellules rectangulaires de taille δq et δp (figure 8). Nous appellerons micro-état classique l'ensemble des configurations qui sont dans une cellule. À un *micro-état classique* correspond donc une infinité de configurations. Si les contraintes imposées au système que l'on étudie sont telles qu'il ne peut accéder qu'à une surface $\mathcal{S}$ de l'espace de phase, le nombre de micro-états accessibles au système sera égal à $\dfrac{\mathcal{S}}{\delta q\, \delta p}$. Dans le cas de l'oscillateur harmonique à une dimension (figure 7), $\mathcal{S}$ correspondrait à la surface comprise entre les deux ellipses associées à E et $E + \delta E$. La généralisation à un système à f degrés de liberté ($f = 3N$ si on a N particules) se fait de la manière suivante : on subdivise l'espace de phase en cellules élémentaires de côté δq, pour les coordonnées q_i, et δp, pour les coordonnées p_i. Chacune de ces cellules, dont le volume est égal à $(\delta q\, \delta p)^f$, est associée à un micro-état classique. Si le

volume accessible au système lorsque son énergie est comprise entre E et $E + \delta E$ est $\mathcal{V}$, on en déduit que le nombre de micro-états classiques accessibles au système est égal à :

$$\frac{\mathcal{V}}{(\delta q\, \delta p)^f} \tag{18}$$

Dans le problème à une dimension traité plus haut $\mathcal{V} = \mathcal{S}$ et $f = 1$.

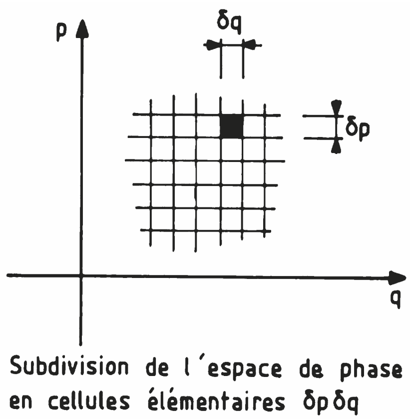


Figure 2.8

En introduisant des cellules dans l'espace de phase, nous sommes passés d'un nombre infini de configurations, à un nombre fini de micro-états. Néanmoins, δq et δp sont arbitraires et le nombre de micro-états dépend de ce choix. La mécanique quantique permet de préciser la valeur qu'il faut attribuer au produit $\delta q\, \delta p$ pour que le nombre de micro-états classiques soit égal au nombre de micro-états quantiques. Il faut prendre :

$$\boxed{\delta q\, \delta p = h} \tag{19}$$

où h est la constante de Planck. La règle pour évaluer le nombre de micro-états classiques est donc la suivante :
1- On évalue le volume $\mathcal{V}$ de l'espace de phase qui est accessible au système possédant f degrés de liberté.
2- Le nombre de micro-états est alors égal à :

$$\boxed{\frac{\mathcal{V}}{h^f}} \tag{20}$$

Remarque. Il n'est pas étonnant qu'un micro-état classique corresponde à un volume fini de l'espace de phase. En effet, la mécanique quantique dit qu'il est impossible de mesurer simultanément la même composante de la coordonnée et de l'impulsion d'une particule. Ceci s'exprime par la relation d'incertitude de Heisenberg dans laquelle entre la constante de Planck. Le choix $\delta q\, \delta p = h$ représente en quelque sorte la plus petite cellule de l'espace de phase compatible avec les lois de la mécanique quantique. Pour définir un micro-état classique, il faut introduire la constante de Planck. Cela signifie qu'il faut ajouter à la

mécanique classique certains concepts quantiques. Une telle approche s'appelle semi-classique car elle représente la limite de la théorie quantique pour les très grands nombres quantiques.

2.6.2 Micro-états classiques et spin

En définissant la notion de micro-état classique, nous avons négligé le spin des particules. Or cette propriété intrinsèque des particules, qui est liée à leur nature quantique, joue un rôle important dans de nombreux cas. Le traitement du spin en physique statistique classique est très simple et on procède de la même manière que pour les micro-états quantiques :
1- On résout le problème sans tenir compte du spin, ce qui conduit au nombre de micro-états évalués par l'expression (20).
2- Pour tenir compte du spin s, on introduit une dégénérescence additionnelle égale à $2s + 1$ (égale à deux seulement dans le cas des photons). À chaque micro-état classique sans spin, on peut donc associer $2s + 1$ micro-états différents. Le nombre total de micro-états classiques est alors égal à :

$$\boxed{(2s+1)\frac{\mathcal{V}}{h^f}} \qquad (21)$$

Dans l'approche semi-classique utilisée pour poser les bases de la physique statistique, nous voyons donc qu'il est possible de tenir compte d'effets quantiques importants, comme le spin.

2.7 TRAVAIL ET CHALEUR À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

Au niveau macroscopique, nous avons deux types d'échange d'énergie : le *travail* et la *chaleur*. Nous allons essayer de comprendre, à l'échelle microscopique, la différence qui existe entre ces deux formes d'énergie. Pour cela, il est commode d'utiliser un modèle de N particules indépendantes dans une boîte cubique de côté L. Le volume de cette boîte vaut L^3 et les niveaux d'énergie à une particule sont donnés par :

$$\varepsilon_{n_x,n_y,n_z} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2) = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}}(n_x^2+n_y^2+n_z^2) \qquad (22)$$

Le travail mécanique correspond à une variation du volume V du système. Si V diminue l'équation (22) indique que les niveaux s'espacent. Au contraire, si V augmente, les niveaux à une particule se rapprochent. Ceci est illustré sur la figure 9. Une variation de volume s'accompagne d'une variation de l'énergie du système. Un transfert d'*énergie mécanique* se traduit donc par un changement des niveaux d'énergie sans changement de l'occupation de ceux-ci par les particules.

Supposons à présent que le volume reste constant. Les niveaux d'énergie sont fixés et il n'y a pas d'échange d'énergie mécanique. Par contre, on peut changer l'occupation des niveaux à une particule. Ceci se traduit par une variation d'énergie du système et

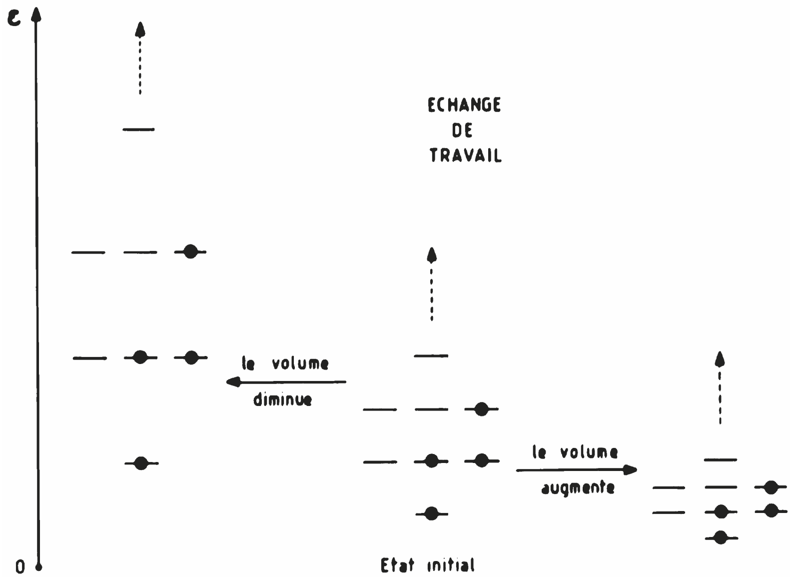


Figure 2.9

correspond à un *échange de chaleur*. Ceci est illustré sur un exemple dans la figure 10 : le passage de la configuration de gauche à celle de droite correspond à un transfert de chaleur vers le milieu extérieur égal à $6\varepsilon_0$.

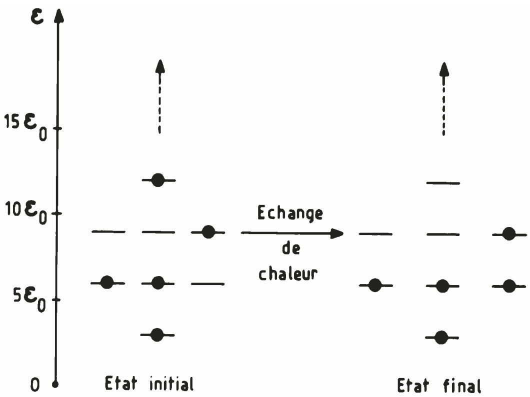


Figure 2.10

Le travail mécanique est un transfert d'énergie au niveau macroscopique puisqu'on l'obtient par changement d'un paramètre externe, ici le volume. Au contraire, la chaleur est un transfert d'énergie au niveau microscopique car elle correspond à un changement d'occupation des niveaux de particule individuelle. Bien entendu, on peut avoir à la fois

échange de travail mécanique et de chaleur avec le milieu extérieur. Cela se traduit par une modification à la fois des niveaux d'énergie et de leur occupation. La figure 11 illustre ce point dans le cas d'un oscillateur harmonique.

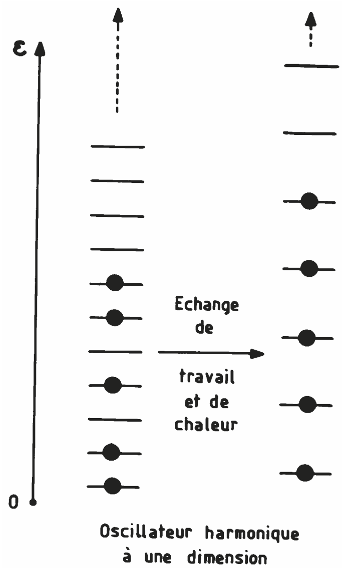


Figure 2.11

EXERCICES

1. L'atome d'hydrogène

L'énergie ε_n des états liés de l'électron dans l'atome d'hydrogène est donnée par la formule (1).

1- Calculer, en fonction de n, la dégénérescence d'un niveau dont le nombre quantique principal est égal à n. Donner explicitement le résultat pour les 5 premiers niveaux.

2- Quel est le potentiel d'ionisation de l'atome ?

3- L'électron, placé initialement sur un niveau d'énergie de nombre quantique n_2, se désexcite en émettant de la lumière. Il passe alors sur un niveau de nombre quantique n_1 ($n_1 < n_2$). Déterminer la longueur d'onde du rayonnement émis en fonction de n_1 et n_2. Donner son expression en nanomètres.

4- Les raies d'émission provenant d'un atome d'hydrogène excité peuvent être classées en séries correspondant à chaque valeur de n_1. On appelle séries de Lyman, Balmer, Paschen, Bracket et Pfund les raies associées à $n_1 = 1, 2, 3, 4$ et 5, respectivement. Donner l'expression de la longueur d'onde associée à chacune de ces séries ainsi que les longueurs d'onde extrêmes qui peuvent être observées. Une de ces séries correspond à l'émission de photons dans l'ultraviolet, une dans le visible et trois dans l'infrarouge, lesquelles ?

2. Oscillateur harmonique

Les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions sont donnés par l'expression :

$$\varepsilon_{n_x,n_y,n_z} = \left(n_x + n_z + n_z + \frac{3}{2}\right)\hbar\,\omega$$

où n_x, n_y et n_z sont des entiers positifs ou nuls.

1- Montrer que les niveaux d'énergie satisfont à la loi générale :

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{3}{2}\right)\hbar\,\omega$$

où n est un entier positif ou nul.

2- Calculer la dégénérescence des 5 premiers niveaux.

3- Déduire des résultats précédents, et de ceux relatifs à l'oscillateur harmonique à une dimension, les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique à 2 dimensions et le degré de dégénérescence des 5 premiers niveaux.

3. Particule libre dans un boîte cubique

On envisage successivement, pour une particule en mouvement de masse m, trois situations dans lesquelles elle est contrainte à se déplacer :

a) Dans un espace à 1 dimension, entre deux murs infinis séparés par une distance L.

b) Dans un espace à deux dimensions, contenu dans un carré de côté L.

c) Dans une boîte cubique de côté L.

1- Donner, dans chacun des trois cas ci-dessus, l'expression des niveaux d'énergie.

2- Calculer la dégénérescence des 10 premiers niveaux et tracer le diagramme en énergie correspondant.

4. Trois particules sont enfermées dans une boîte cubique de côté L. L'énergie totale du système est $18\varepsilon_0$ où ε_0 est l'énergie de référence du système quantique.

1- Quelles sont les configurations permises pour le système si :

a) les particules sont discernables ?

b) les particules sont des bosons de spin 0, de spin 1 ?

c) les particules sont des fermions de spin $\frac{1}{2}$?

2- Combien de micro-états sont-ils accessibles au système dans chaque cas ?

5. On considère trois particules libres de masse m, sans interaction mutuelle, se déplaçant sur l'axe Ox entre deux murs réfléchissants $x = 0$ et $x = L$. L'énergie du système formé par les trois particules est fixée :

$$E = 27\varepsilon_0 \qquad \text{avec} \qquad \varepsilon_0 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$$

1- Comment doit-on, dans chaque cas, caractériser les micro-états si chacune de ces trois particules a un spin s ?

2- Combien dénombre-t-on de micro-états accessibles au système si :

a) les particules sont discernables (et sans spin) ?

b) ce sont des bosons de spin 1 ?

c) ce sont des fermions de spin $\frac{1}{2}$?

6. De combien de manières différentes peut-on disposer N objets discernables dans N boîtes différentes, sachant qu'on ne peut pas mettre plus d'un objet par boîte ?

7. Combien y a-t-il de manières différentes de mettre N objets discernables dans r boîtes différentes (l'ordre à l'intérieur de chaque boîte est sans importance) sachant qu'il y a N_1 objets dans la boîte 1, N_2 dans la boîte 2,..., N_r dans la boîte r ?

8. Combien existe-t-il de manières différentes de tirer m objets parmi N objets discernables ? On traitera deux cas selon que l'ordre des tirages a ou n'a pas d'importance.

9. Combien y a-t-il de micro-états pour un système de N bosons identiques de spin nul placés sur g niveaux différents ?

10. Combien y a-t-il de manières de placer N objets discernables dans g boîtes distinctes ?

11. On considère une particule de masse m qui se déplace sur un axe entre deux murs séparés par une distance L.
1- On se place dans le cadre de la mécanique quantique et l'on suppose que les nombres quantiques mis en jeu sont grands :
a) Évaluer, $\phi(E)$, le nombre de micro-états dont l'énergie est inférieure à E.
b) Calculer, $\Omega(E)$, le nombre de micro-états du système dont l'énergie est comprise entre E et $E + \delta E$.
2- Faire la même évaluation en utilisant la physique statistique classique et comparer.

12. On considère une particule de masse m et d'énergie comprise entre E et $E + \delta E$. Elle est enfermée dans une boîte de volume V. On suppose que E est suffisamment grande pour que le nombre de micro-états accessibles au système puisse être calculé dans l'espace de phase classique. Calculer le nombre de micro-états accessibles à la particule :
a) si c'est un boson de spin 0.
b) si c'est un fermion de spin $\frac{1}{2}$.

13. On considère un oscillateur harmonique à une dimension. L'expression classique de son énergie est donnée par l'équation (14).
1- Décrire le mouvement au cours du temps de l'oscillateur et en déduire une paramétrisation simple des coordonnées p et q dans l'espace de phase. Quelle est la trajectoire de l'oscillateur dans cet espace ? En donner les caractéristiques (amplitude de q, de p,..) en fonction de E.
2- Calculer le nombre de micro-états classiques accessibles à un oscillateur dont l'énergie est comprise entre E et $E + \delta E$. On calculera tout d'abord le nombre total de micro-états accessibles dont l'énergie est inférieure ou égale à E.

14. On considère un système formé de trois particules libres identiques, sans interaction mutuelle, se déplaçant sur l'axe Ox entre deux murs réfléchissants situés entre $x = 0$ et $x = L$. Comme on suppose que leur énergie est très supérieure à ε_0 (définie par l'équation donnée dans l'exercice 5), le mouvement de ces trois particules discernables peut être traité de façon classique. Chaque particule (i) est donc caractérisée par sa position x_i et sa quantité de mouvement p_i.

1- Exprimer l'énergie totale E_{tot} du système des trois particules en fonction des variables $\{x_i\}$ et $\{p_i\}$.
2- On se propose de calculer, de manière classique, le nombre de micro-états accessibles au système :

a) Définir l'espace de phase associé au problème.

b) Donner l'expression formelle permettant de calculer $\Phi(E_{tot})$, le nombre de micro-états ayant une énergie inférieure ou égale à E_{tot}. Définir le volume sur lequel se fait l'intégration. Exprimer formellement, en fonction de $\Phi(E_{tot})$, le nombre $\Omega(E_{tot})$ de micro-états accessibles au système d'énergie comprise entre E_{tot} et $E_{tot} + \delta E$.

c) Calculer $\Phi(E_{tot})$ puis $\Omega(E_{tot})$ pour un système composé de trois particules de spin zéro.

d) Que devient $\Omega(E_{tot})$ si les trois particules sont des fermions de spin $\frac{1}{2}$? (justifier le résultat).

15. Un système fermé est constitué de deux boîtes cubiques identiques accolées, de côté L. Le système est entouré d'une paroi adiabatique qui interdit tout échange de chaleur avec le milieu extérieur.
1- À l'instant initial, la boîte I contient 2 particules discernables et son énergie totale est $\varepsilon_I = 12\varepsilon_0$. La boîte II ne contient qu'une seule particule et son énergie est $\varepsilon_{II} = 9\varepsilon_0$. Calculer le nombre de micro-états accessibles au système total si la paroi centrale séparant les boîtes I et II est adiabatique.
2- On retire cette paroi de façon à réunir les deux sous-systèmes. Calculer le nombre de micro-états accessibles au système dans cette nouvelle situation. Conclusions. (On donne $\varepsilon_0 = \dfrac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$.)

Chapitre 3

Postulats de la physique statistique

La physique statistique est construite à partir de *postulats*. Ce sont des hypothèses raisonnables choisies *a priori*. La justification du bien fondé de ce choix se fait a posteriori en vérifiant que cette théorie permet de reproduire, et de comprendre, un grand nombre de propriétés des corps macroscopiques. La thermodynamique est aussi basée sur des postulats : ce sont les principes de la thermodynamique. Comme la physique statistique tient compte des propriétés des constituants microscopiques, alors que la thermodynamique ne s'occupe que des propriétés macroscopiques des corps, c'est une science plus complète que cette dernière.

3.1 ÉNONCÉ DES POSTULATS

Avant d'énoncer les postulats, nous poserons comme axiome la loi de *conservation de l'énergie*. Le premier principe de la thermodynamique en est une forme particulière.

3.1.1 Postulat 1

Tous les micro-états accessibles à un système *isolé* en *équilibre* sont équiprobables. Si $\Omega(E)$ est le nombre de micro-états accessibles à un système isolé en équilibre, la probabilité pour qu'il soit dans un micro-état donné est égale à $\dfrac{1}{\Omega(E)}$. Si ce n'est pas le cas, le système est hors d'équilibre et il va évoluer de manière à satisfaire au postulat d'équiprobabilité. Si la seule information que nous ayons sur un système est que son énergie est égale à E, avec éventuellement d'autres contraintes sur certains paramètres externes comme le volume ou le nombre de particules par exemple, il n'y a, *a priori*, aucune raison de favoriser un des micro-états plutôt qu'un autre. En ce sens, ce premier postulat est l'hypothèse la plus raisonnable que l'on puisse formuler.

3.1.2 Postulat 2 : Hypothèse ergodique

À un instant donné, un système macroscopique en équilibre se trouve dans un micro-état et un seul. Au cours du temps, le système change de micro-état par suite des interactions résiduelles qui sont associées à l'incertitude δE sur l'énergie. Si on regarde le système pendant un temps infini (ou très long), on doit trouver que le temps passé dans chacun des micro-états est le même pour tous. C'est le premier postulat énoncé plus haut. Au lieu de considérer *un seul système*, et de suivre son évolution dans le temps, on peut considérer un *ensemble de systèmes* à un instant donné. Cet ensemble est construit de manière à ce que la probabilité d'obtenir l'un d'entre eux dans un micro-état particulier soit la même quel que soit le micro-état considéré. Si l'ensemble est constitué de $N \to \infty$ systèmes, il y en a $\dfrac{N}{\Omega(E)}$ dans chaque micro-état. La probabilité d'observer un système dans un micro-état particulier est encore $\dfrac{1}{\Omega(E)}$. En physique statistique, une collection de systèmes qui sont des répliques exactes, au niveau macroscopique, du système initial est appelé *un ensemble*. L'énoncé du second postulat est le suivant :

> La moyenne dans le temps d'un paramètre quelconque est égale à la moyenne de ce paramètre prise sur un ensemble de systèmes.

Ce postulat, appelé parfois *hypothèse ergodique*, est très lié au premier postulat car il suppose implicitement l'équiprobabilité des micro-états. On peut le comprendre très simplement de la manière suivante :

Analogie. Considérons un dé non truqué. Cet objet a six états accessibles qui sont associés à chacune de ses six faces. La probabilité d'observer l'une d'entre elles est égale à $\dfrac{1}{6}$. On peut étudier ce système en lançant plusieurs fois le dé et en notant le résultat obtenu. Par exemple, on peut faire une mesure pendant 10^4 s en lançant le dé toutes les 10 s, ce qui fait $N = 10^3$ essais. À la fin de l'expérience, on aura obtenu N_1 fois la valeur 1, N_2 fois la valeur 2, ..., N_6 fois la valeur 6. Bien entendu on a $N_1 + N_2 + \ldots + N_6 = 10^3$. La probabilité d'obtenir la valeur i est égale à $\dfrac{N_i}{N}$. Lorsque $N \to \infty$, cette valeur tend vers $\dfrac{1}{6}$. Cette manière de procéder, avec un seul dé que l'on jette plusieurs fois pour évaluer la loi de probabilité, revient à faire une moyenne dans le temps sur un seul système.
On peut réaliser la même mesure en prenant un *ensemble* de N dés *identiques* et en les jetant une seule fois. Dans ce cas, N_1 dés indiqueront la valeur 1, N_2 la valeur 2, *etc.*. La probabilité d'obtenir la valeur i sera égale à $\dfrac{N_i}{N}$. Cette manière de procéder, avec un ensemble de dés que l'on jette une seule fois, revient à faire une moyenne sur un ensemble.
L'hypothèse ergodique suppose que lorsque $N \to \infty$ les deux expériences conduisent au même résultat.

Remarque. Le postulat, selon lequel tous les micro-états accessibles au système sont équiprobables, semble une hypothèse raisonnable à première vue. Néanmoins, dans le cas général, elle n'a pas encore reçue de justification mathématique et constitue le problème de base des théories dites ergodiques. En effet, elle pose un problème mathématique très

difficile que l'on peut illustrer schématiquement de la manière suivante dans le cas d'un système à une dimension : supposons, compte tenu des contraintes extérieures qui lui sont imposées, qu'un système à une dimension puisse accéder à une surface $\mathcal{S}$ de son espace de phase. Au cours du temps, le point représentatif du système va décrire une trajectoire contenue dans $\mathcal{S}$, allant d'un point à l'autre chaque fois qu'il passe d'un micro-état à un autre. Le postulat 2 suppose que tous les micro-états accessibles sont explorés et que le système reste le même temps dans chacun d'entre eux. Mathématiquement, cela revient à trouver une courbe qui ne se coupe pas elle-même et qui couvre toute la surface $\mathcal{S}$.

Pour expliciter un peu plus le second postulat de la physique statistique, plaçons-nous dans le cadre de la mécanique classique et considérons une grandeur macroscopique quelconque y associée à un système de N particules. Cette grandeur dépend des coordonnées q_i et des impulsions p_i de chaque particule. Elle dépend donc du temps t car les coordonnées et les impulsions sont des fonctions du temps. La moyenne dans le temps de la grandeur y est définie par :

$$<y>_t = \lim_{t' \to \infty} \frac{1}{t'} \int_0^{t'} y(t')\, dt' \tag{1}$$

Considérons à présent un *ensemble* $\{\mathcal{E}\}$ de N systèmes au temps t. La moyenne de la variable y, prise sur l'ensemble $\{\mathcal{E}\}$, est égale à :

$$<y> = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} y_i(t) \tag{2}$$

où $y_i(t)$ est la valeur de $y(t)$ pour le système i appartenant à l'ensemble $\{\mathcal{E}\}$. Le second postulat pose que $<y>_t = <y>$ par hypothèse.

3.2 L'ENTROPIE STATISTIQUE

Nous avons déjà remarqué que $\Omega(E)$, le nombre de micro-états accessibles à un système dont l'énergie est égale à E, est une quantité importante en physique statistique. Nous allons maintenant préciser ceci de manière quantitative en reliant $\Omega(E)$ à une quantité qui nous est familière en thermodynamique : *l'entropie*. Il faut noter que $\Omega(E)$ est un nombre extrêmement grand pour les systèmes macroscopiques dont la température n'est pas proche du zéro absolu. Nous avons déjà indiqué (équation (10), chapitre 2) que $\Omega(E) \propto E^f$, où f est le nombre de degrés de liberté du système. Voyons ceci plus précisément sur un exemple simple.

Exemple. Soit un ensemble de particules de spin $\frac{1}{2}$ n'interagissant pas entre-elles et disposées linéairement sur un axe donné. La projection du spin sur l'axe z, que l'on choisit orthogonal au précédent, peut prendre deux valeurs, $\pm\frac{1}{2}$. En l'absence de champ magnétique extérieur, les deux valeurs de la projection sont équiprobables. Si on a N particules, le nombre de micro-états est égal à 2^N car, pour chacune d'entre elles, la projection du spin peut prendre deux valeurs indépendantes. Si $N = \mathcal{N} = 6,02\,10^{23}$, nous aurons $2^{6\,10^{23}} = 10^{1,8\,10^{23}}$ micro-états différents. Pour écrire un tel nombre, à raison de 5 chiffres par cm, il faudrait $3,6\,10^{20}$ m soit $3,8\,10^4$ années lumières

(1 année lumière $\approx$ $9,5\,10^{15}$ m). Cette longueur gigantesque représente approximativement le rayon de notre galaxie.

Comme $\Omega(E)$ est un nombre extrêmement grand, on préfère utiliser son logarithme népérien $\operatorname{Log}\Omega(E)$. En effet, dans l'exemple précédent, $\operatorname{Log}\Omega(E) = 4,16\,10^{23}$ et il suffit de 24 chiffres pour écrire ce nombre. La fonction logarithme étant monotone croissante, on ne change pas le sens de variation de $\Omega(E)$. La quantité $\Omega(E)$ est sans dimension mais l'expression :

$$S = k \operatorname{Log}\Omega(E) \tag{3}$$

où k est la constante de Boltzmann, a la dimension de l'entropie thermodynamique. Pour cette raison, la quantité S, définie par l'équation (3), est appelée *entropie statistique*. Elle est définie pour un système en équilibre. On peut montrer, et nous l'admettrons sans démonstration, qu'on peut l'identifier à l'entropie thermodynamique dont elle constitue la définition microscopique. De l'équation (3) on déduit :

$$\Omega(E) = e^{\frac{S}{k}} \tag{4}$$

3.3 NOTIONS DE THÉORIE DE L'INFORMATION

3.3.1 L'information

Il existe une branche des mathématiques qui s'intéresse à l'information contenue dans un système probabiliste. Nous allons en donner ici quelques notions élémentaires. Comme nous le verrons tout au long de cet ouvrage, la théorie de l'information peut être utilisée pour construire la physique statistique.

L'information est une quantité liée à la connaissance d'une situation. Pour préciser plus quantitativement cette notion, considérons un problème où l'on a le choix entre N possibilités. Par exemple, nous avons N boîtes à notre disposition, et nous plaçons une boule dans l'une d'entre elles. Nous supposons que la boule est obligatoirement dans une boîte et dans une seule. On peut imaginer deux cas extrêmes :

- toutes les boîtes sont équiprobables. La probabilité de trouver une boule dans une boîte donnée est alors égale à $\frac{1}{N}$.
- la personne qui réalise l'opération fait une marque visible sur la boîte où se trouve la boule, ce qui nous permet de la trouver à coup sûr.

Il est clair que dans le second cas nous avons plus d'informations sur le système que dans le premier. Ainsi, si nous avions parié de l'argent dans cette épreuve, nous serions sûrs de gagner dans le second cas. Dans la première situation, notre impossibilité de choisir à coup sûr le bon résultat, parmi les N possibilités, reflète un manque d'information sur le système. Nous allons introduire une quantité $\mathcal{I}$ qui va nous permettre de chiffrer cette *information manquante*.

Pour trouver la forme mathématique de $\mathcal{I}$, revenons au premier exemple : une boule dans N boîtes identiques. Il est clair que $\mathcal{I}$ doit être une fonction de N : $\mathcal{I} = \mathcal{I}(\mathrm{N})$. Si le nombre de boîtes augmente, l'information sur le système va diminuer. Donc :

$$\mathcal{I}(M) > \mathcal{I}(N) \quad \text{si} \quad M > N \tag{5}$$

S'il n'y a qu'une boîte, nous sommes sûrs du résultat. Aussi l'information manquante doit-elle être nulle :

$$\mathcal{I}(1) = 0 \tag{6}$$

Supposons à présent que chacune des boîtes soit divisée en M compartiments équiprobables. On peut résoudre le problème de deux manières différentes :
1- Il y a au total NM compartiments équiprobables. L'information manquante est donc égale à $\mathcal{I}(NM)$.
2- On peut procéder en deux étapes : trouver la boîte, puis le compartiment dans celle-ci. L'information manquante vaut $\mathcal{I}(N)$ dans la première étape et $\mathcal{I}(M)$ dans la seconde. Il est raisonnable de demander que l'information soit une grandeur additive. En effet, si celle-ci est connue petit à petit, mais sans répétition, l'information totale doit être la somme des informations obtenues à chaque étape. Ce qui est vrai pour l'information est aussi vrai pour l'information manquante.

Exemple. Considérons deux journaux traitant de sujets différents. La quantité d'information est la même que nous les ayons reçus le même jour ou à deux jours d'intervalle, pourvu que nous les ayons tous les deux à notre disposition lorsque nous en prenons connaissance.

L'additivité de l'information manquante s'exprime par :

$$\mathcal{I}(MN) = \mathcal{I}(M) + \mathcal{I}(N) \tag{7}$$

ce qui conduit à définir l'information manquante comme :

$$\mathcal{I}(N) = C \operatorname{Log} N \tag{8}$$

où C est une constante arbitraire, mais positive. $\mathcal{I}(N)$ a une forme mathématique qui est très similaire à celle de l'entropie statistique. En effet, dans notre exemple, N est le nombre de micro-états accessibles au système. Pour cette raison, nous choisirons $C = k$ (la constante de Boltzmann) et nous appellerons l'information manquante : *entropie d'information.*

Notons que l'information que nous avons sur un système peut s'évaluer par la quantité $-\mathcal{I}$, puisque $\mathcal{I}$ représente l'information manquante. Ainsi, lorsque l'information manquante est maximum, l'information est minimum et réciproquement.

Dans l'exemple précédent, toutes les boîtes sont équiprobables. Supposons maintenant que ce ne soit pas le cas et appelons $\mathcal{P}_i$ la probabilité d'occuper la boîte $1 \leqslant i \leqslant N$. On a :

$$\mathcal{P}_i \geqslant 0 \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^{N} \mathcal{P}_i = 1 \tag{9}$$

Une probabilité est une quantité positive et la somme de toutes les probabilités de ces évènements exclusifs doit être égale à 1 (une des boules est obligatoirement dans l'une des boîtes). Pour résoudre ce problème, nous n'allons plus considérer un seul système, mais un ensemble de N systèmes identiques au sens de la physique statistique. Lorsque $\mathsf{N} \to \infty$, nous savons que $\mathsf{N}\mathcal{P}_i$ systèmes correspondront à une situation où la boule est dans la boîte i. Lorsque nous regardons, système après système, dans quelle boîte se trouve la boule, nous ne savons pas dans quel ordre les résultats vont apparaître. Le nombre de possibilités différentes s'évalue comme dans l'exercice 7 du chapitre 2. Toutes ces possibilités sont équiprobables de par la définition même de notre ensemble statistique. Leur nombre est égal à :

$$\frac{\mathsf{N}!}{\prod_{i=1}^{N}(\mathsf{N}\mathcal{P}_i)!} \tag{10}$$

L'information manquante sur l'ensemble des N systèmes est égale à :

$$\mathcal{I}_{\mathsf{N}} = k \,\mathrm{Log}\, \frac{\mathsf{N}!}{\prod_{i=1}^{N}(\mathsf{N}\mathcal{P}_i)!} = k\left(\mathrm{Log}\,\mathsf{N}! - \sum_{i=1}^{N} \mathrm{Log}\,(\mathsf{N}\mathcal{P}_i)!\right) \tag{11}$$

Puisque N est très grand (nous devons en toute rigueur avoir un ensemble constitué de $\mathsf{N} \to \infty$ systèmes), nous pouvons utiliser l'approximation de Stirling pour calculer le logarithme des factorielles (*cf.* annexe A3.1).

$$\mathrm{Log}\, n! \approx n \;\mathrm{Log}\, n - n \tag{12}$$

ce qui conduit à :

$$\mathcal{I}_{\mathsf{N}} = k\left(\mathsf{N}\,\mathrm{Log}\,\mathsf{N} - \mathsf{N} - \sum_{i=1}^{N} \mathsf{N}\mathcal{P}_i \,\mathrm{Log}\,(\mathsf{N}\mathcal{P}_i) + \sum_{i=1}^{N} \mathsf{N}\mathcal{P}_i\right) \tag{13}$$

soit :

$$\mathcal{I}_{\mathsf{N}} = k\left(\mathsf{N}\,\mathrm{Log}\,\mathsf{N} - \mathsf{N} - \mathsf{N}\,\mathrm{Log}\,\mathsf{N}\sum_{i=1}^{N} \mathcal{P}_i - \mathsf{N}\sum_{i=1}^{N} \mathcal{P}_i \,\mathrm{Log}\,\mathcal{P}_i + \mathsf{N}\sum_{i=1}^{N} \mathcal{P}_i\right) \tag{14}$$

Compte tenu de l'équation (9) cela conduit à :

$$\mathcal{I}_{\mathsf{N}} = -k\mathsf{N}\sum_{i=1}^{N} \mathcal{P}_i \,\mathrm{Log}\,\mathcal{P}_i \tag{15}$$

Ceci représente l'information manquante associée à l'ensemble des N systèmes. Chaque système de l'ensemble étant équiprobable par définition, l'information manquante par

système, $\mathcal{I}$, vaut $\dfrac{\mathcal{I}_{\mathsf{N}}}{\mathsf{N}}$ soit :

$$\boxed{\mathcal{I} = -k \sum_{i=1}^{N} \mathcal{P}_i \operatorname{Log} \mathcal{P}_i} \tag{16}$$

Bien que nous ayons obtenu cette relation dans un cas particulier, elle est générale, et nous prendrons l'expression (16) comme définition de l'entropie d'information. Si $\mathcal{P}_i = \dfrac{1}{N}$, toutes les configurations sont équiprobables et :

$$\mathcal{I} = -k \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{N} \operatorname{Log} \frac{1}{N} = k \operatorname{Log} N \tag{17}$$

Nous retrouvons l'expression (8). En physique statistique, $\mathcal{P}_i$ sera la probabilité d'occuper un micro-état. Dans le cas général où les $\mathcal{P}_i$ dépendent du micro- état i, le système *n'est pas en équilibre statistique*. On généralise ainsi la notion d'entropie statistique à un système *hors d'équilibre*. L'équilibre statistique est atteint lorsque tous les micro-états accessibles sont équiprobables, *i.e.* lorsque :

$$\mathcal{P}_i = \frac{1}{\Omega(E)} \tag{18}$$

Dans ce cas, et dans ce cas seulement, on obtient :

$$\mathcal{I} = S = k \operatorname{Log} \Omega(E) \tag{19}$$

Par la suite, nous identifierons toujours S et $\mathcal{I}$. À l'équilibre, *l'entropie est maximum* donc *l'information est minimum*. L'entropie est une mesure du désordre du système. Plus celui-ci est grand, plus S est grand. À l'équilibre le désordre est maximum.

3.3.2 Entropie et théorie de l'information

Le premier postulat de la physique statistique suppose que tous les micro-états d'un système en équilibre sont équiprobables. Il est possible de construire la physique statistique à partir de la théorie de l'information en remplaçant le premier postulat par l'énoncé suivant : *L'information sur un système en équilibre est minimum*. En d'autres termes, cela signifie que *l'entropie d'information* (information manquante) est *maximum*. Le premier postulat découle alors naturellement de cette hypothèse comme nous allons le montrer maintenant. Considérons un système isolé et soit $\mathcal{P}_i$ la probabilité d'occuper le micro-état i. L'entropie de ce système est définie par :

$$\boxed{S = -k \sum_{i \in \mathcal{M}} \mathcal{P}_i \operatorname{Log} \mathcal{P}_i} \tag{20}$$

où la somme porte sur l'ensemble $\mathcal{M}$ de tous les micro-états accessibles au système. Les probabilités $\mathcal{P}_i$ doivent satisfaire à la condition de normalisation suivante :

$$\sum_{i\in\mathcal{M}} \mathcal{P}_i = 1 \tag{21}$$

Pour trouver le maximum de la fonction S par rapport aux variables $\mathcal{P}_i$, avec la contrainte imposée par l'équation (20), nous allons utiliser la méthode des multiplicateurs de Lagrange dont le principe est décrit en détail dans l'annexe A2. Pour cela, il faut chercher l'extremum de l'expression :

$$\mathcal{F}(\mathcal{P}_i) = S - \lambda_1 \left(\sum_{i\in\mathcal{M}} \mathcal{P}_i - 1\right) = -\sum_{i\in\mathcal{M}} (k\mathcal{P}_i \operatorname{Log} \mathcal{P}_i + \lambda_1 \mathcal{P}_i) + \lambda_1 \tag{22}$$

où λ_1 est un paramètre, appelé multiplicateur de Lagrange, qui sera déterminé par la condition (21). Posons par commodité $\lambda = \dfrac{\lambda_1}{k}$. Les conditions d'extremum (qui dans notre cas sera un maximum) de $\mathcal{F}(\mathcal{P}_i)$ sont données par :

$$\frac{\partial \mathcal{F}(\mathcal{P}_i)}{\partial \mathcal{P}_i} = 0 \quad \forall i \tag{23}$$

soit :

$$-(\operatorname{Log} \mathcal{P}_i + 1 + \lambda) = 0 \tag{24}$$

ou :

$$\mathcal{P}_i = \exp(-1 - \lambda) \tag{25}$$

La condition de normalisation (21) permet de déterminer la *constante* λ :

$$\sum_{i\in\mathcal{M}} \mathcal{P}_i = \sum_{i\in\mathcal{M}} \exp(-1-\lambda) = \exp(-1-\lambda) \sum_{i\in\mathcal{M}} 1 = 1 \tag{26}$$

mais :

$$\sum_{i\in\mathcal{M}} 1 = \Omega(E) \tag{27}$$

où $\Omega(E)$ est le nombre de micro-états accessibles au système. Donc :

$$\mathcal{P}_i = \frac{1}{\Omega(E)} \tag{28}$$

Nous retrouvons le premier postulat : tous les micro-états accessibles au système sont équiprobables. À l'équilibre, aucun micro-état n'est favorisé : l'information sur le système est minimum et son *désordre est maximum*.

> ***Remarque.*** L'ordre maximum correspondrait à la situation où le système serait dans un micro-état particulier, j par exemple. Dans ce cas, $\mathcal{P}_i = \delta_{ij}$ où δ_{ij} est le symbole de Kronecker ($\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$ et $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$). L'entropie, *i.e.* l'information manquante, serait nulle et l'information sur le système serait maximum car nous saurions exactement dans quel micro-état il se trouve.

Pour résumer, la loi du *maximum de l'entropie*, à E fixée, est équivalente à avoir le *minimum d'information* sur le système.

3.4 IRRÉVERSIBILITÉ

Considérons un système *isolé* en équilibre statistique dont l'état macroscopique est déterminé par un ensemble de contraintes externes. C'est, par exemple, le cas d'un gaz enfermé dans un volume V : le volume imposé constitue une contrainte pour le gaz. Soit $\Omega = \Omega_i$ le nombre de micro-états accessibles à ce système. Si on supprime une ou plusieurs des contraintes, le nombre de micro-états accessibles sera en général plus grand et le système va évoluer de manière à pouvoir accéder à tous ces micro-états. Appelons Ω_f le nombre de micro-états accessibles dans l'état final lorsque les contraintes ont été enlevées. Lorsque le système sera en équilibre statistique, tous ces micro-états seront équiprobables avec une probabilité égale à $\frac{1}{\Omega_f}$.

- Si $\Omega_f > \Omega_i$, la transformation est *irréversible* car même si on rétablit les contraintes, on ne reviendra pas dans la situation initiale.

Exemple. Ceci est illustré dans la figure (1) où l'on a initialement une enceinte, aux parois adiabatiques fixes, séparée en deux parties : l'une contient un gaz, l'autre est vide. Si nous enlevons la séparation entre les deux compartiments, le gaz va occuper l'ensemble du récipient. Le nombre de micro-états dans l'état final, Ω_f, est plus grand que dans l'état initial. Si nous remettons la paroi de séparation, il est clair que le gaz restera dans les deux compartiments de l'enceinte. Parmi les micro-états accessibles au système dans l'état final, il en existe qui correspondent à la situation où le gaz est entièrement dans le premier compartiment, *i.e.* dans l'état initial. Mais leur nombre est infiniment petit comparé à Ω_f (le rapport $\frac{\Omega_i}{\Omega_f}$ est pratiquement nul). En effet, supposons que les deux compartiments aient le même volume, la probabilité pour qu'une particule du gaz soit dans le premier compartiment est égale à $\frac{1}{2}$. Pour les N particules, la probabilité sera $\left(\frac{1}{2}\right)^N$. Pour une mole de gaz, $N = \mathcal{N}$ et la probabilité pour que l'état final soit dans un micro-état compatible avec l'état initial est égale à : $\left(\frac{1}{2}\right)^{\mathcal{N}} = \frac{1}{2}^{6,02\,10^{23}} \approx 10^{-2\times10^{23}}$. Ce nombre est si petit que l'on n'observera jamais l'état initial en remettant la séparation entre les deux compartiments.

- Si $\Omega_f = \Omega_i$, la transformation est *réversible*. Si l'on remet les contraintes sur le système on revient dans l'état initial.

Exemple. Reprenons le dispositif de la figure 1 et supposons que dans l'état initial nous ayons du gaz dans les deux compartiments, à la même pression et à la même température. Nous ne changerons pas l'état du système si nous mettons, ou si nous enlevons, la séparation entre les deux compartiments. Dans ce cas particulier, nous avons $\Omega_f = \Omega_i$.

Une transformation réversible se fait donc à entropie constante puisque le nombre de micro-états ne change pas. On peut aller d'un état initial vers un état final de diverses manières. Si, à chaque étape de l'évolution du système, celui-ci passe par une séquence d'états en équilibre statistique, la transformation est dite *quasistatique*. Une transformation réversible est toujours quasistatique mais l'inverse n'est pas vrai puisqu'il peut y avoir accroissement de l'entropie (*cf.* section 1.2.5). Lorsque $\Omega_f > \Omega_i$, on peut revenir à l'état initial, *i.e.* diminuer l'entropie du système, à l'aide d'une transformation qui met en jeu des moyens extérieurs, mais dans ce cas nous n'avons plus un système isolé.

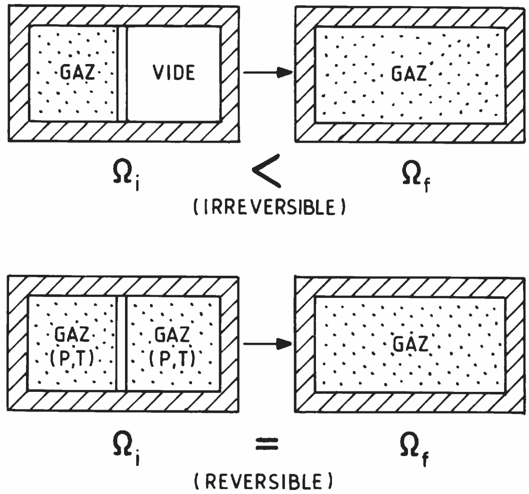


Figure 3.1

3.5 VALEURS MOYENNES ET FLUCTUATIONS

Les postulats de la physique statistique peuvent être utilisés pour calculer la probabilité d'obtenir une valeur particulière d'une variable macroscopique du système étudié. Pour illustrer ce propos, considérons un système de quatre fermions de spin $s = \frac{1}{2}$ dont les niveaux d'énergie à une particule sont régulièrement espacés. Nous avons déjà traité un exemple analogue dans la section 2.3 (3 fermions de spin $\frac{1}{2}$ ayant au total 3 unités d'énergie). Choisissons l'origine et l'unité d'énergie de manière à ce que les niveaux soient 0,1,2,3,. . . et supposons que le système de quatre fermions ait une énergie totale égale à 5. Pour trouver le nombre de micro-états, on néglige d'abord le spin et on cherche les configurations à quatre particules conduisant à une énergie totale égale à 5. Cela revient à chercher 4 nombres entiers positifs ou nuls dont la somme est égale à 5. Il y a 6 solutions :

$$5 = 5+0+0+0 \quad 5 = 4+1+0+0 \quad 5 = 3+2+0+0$$
$$5 = 3+1+1+0 \quad 5 = 2+2+1+0 \quad 5 = 2+1+1+1$$

Ainsi la configuration $5 = 4+1+0+0$ signifie qu'il faut placer une particule sur le niveau 4, une sur le niveau 1 et deux sur le niveau zéro. Tenons compte maintenant du spin des particules. Ce sont des fermions, par conséquent ils obéissent au principe de Pauli et on ne peut pas mettre plus de deux particules sur chaque niveau de particule individuelle car le spin est égal à $\frac{1}{2}$. Cette condition élimine les configurations $5 = 5+0+0+0$ et $5 = 2+1+1+1$ pour lesquelles il faudrait mettre trois particules sur les niveaux 0, et 1, respectivement. Les 4 configurations possibles correspondent toujours à deux particules sur des niveaux différents et deux sur un troisième. Pour le niveau qui contient deux particules, on ne peut les placer sur celui-ci que si les projections de leur spin sont antiparallèles ($s_z = +\frac{1}{2}$ pour l'une et $s_z = -\frac{1}{2}$ pour l'autre) : on dit que les spins sont appariés. Par contre, pour les deux particules qui se trouvent sur des niveaux différents,

nous avons le choix entre deux possibilités ($s_z = \pm\frac{1}{2}$) pour chaque particule. Chaque configuration est donc associée à 4 micro-états. Notre système possède, au total, 16 micro-états différents. Lorsqu'il est en équilibre statistique ceux-ci sont équiprobables et $\mathcal{P}_i = \frac{1}{16}$.

Nous allons maintenant nous intéresser à la projection S_z du spin total de cet ensemble de fermions. Celle-ci n'est pas la même pour tous les micro-états et peut varier de -2 à +2 par sauts d'une unité (en effet S_z est la somme algébrique de s_z associée à chacune des particules). Les deux valeurs extrêmes, -2 et +2, sont obtenues lorsque le spin des quatre particules sont alignés parallèlement ou antiparallèlement à l'axe z. Dans la figure 2, nous avons indiqué, pour chaque valeur de S_z, les micro-états correspondants. Nous constatons que l'on n'obtient jamais $S_z = \pm 2$ parce qu'une énergie totale égale à 5 ne peut pas être obtenue comme la somme de 4 nombres entiers différents. En effet, si l'on doit mettre 2 particules sur un même niveau, ce qui est le cas pour toutes les configurations trouvées, les spins de ces deux particules ne peuvent être qu'appariés par suite du principe d'exclusion de Pauli. Si l'énergie du système avait été égale à 6, nous aurions trouvé des micro-états pour lesquels $S_z = \pm 2$. Nous aurions eu, par exemple, la configuration : 6=3+2+1+0.

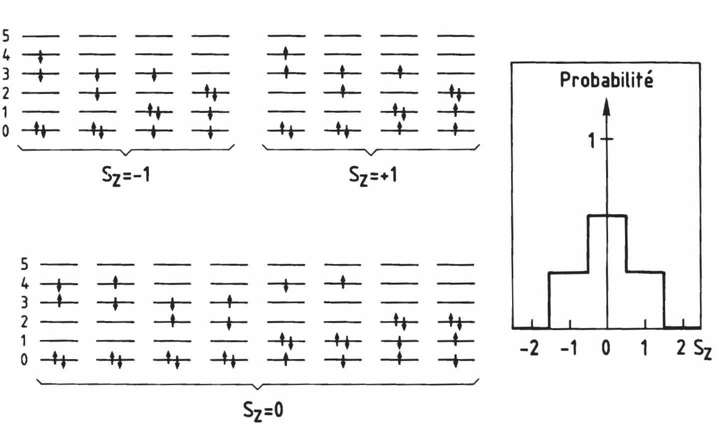


Figure 3.2

Si l'on mesure S_z sur un *ensemble* de systèmes, au sens du second postulat, nous obtiendrons la distribution de probabilité indiquée en médaillon dans la figure 2. L'examen de cette distribution montre que dans 50% des cas on obtient un système de l'ensemble avec $S_z = 0$ et que dans 0% des cas on a $S_z = \pm 2$. La valeur la plus probable est $\tilde{S}_z = 0$. Pour ce cas particulier, où la distribution de probabilité est symétrique, la valeur moyenne $<S_z>$ est également nulle. L'existence d'une distribution de probabilité implique que le résultat d'une mesure est incertain. Un résultat est plus probable que d'autres ($S_z = 0$ dans l'exemple traité) mais il existe une dispersion autour de cette valeur. Cette dispersion constitue ce que l'on appelle des fluctuations.

Pour les systèmes macroscopiques, constitués d'un grand nombre de particules, la situation est plus simple pour la raison suivante : *la distribution de probabilité d'une variable macroscopique, y, est extrêmement piquée et les fluctuations autour de la valeur la plus probable, $\tilde{y}$, sont extrêmement faibles*. Nous vérifierons cette affirmation sur quelques distributions dans la section suivante. Par conséquent, toute mesure de la variable macroscopique y ne peut conduire qu'à la valeur la plus probable $\tilde{y}$ qui ne peut, en fait, être distinguée de la valeur moyenne $<y>$. Toutefois, dans le cas d'une distribution symétrique, ces deux valeurs sont bien entendu égales. *En thermodynamique, les quantités que l'on mesure sont donc toujours les valeurs les plus probables mais les fluctuations sont si faibles qu'on ne peut que rarement voir une déviation appréciable de y autour de $\tilde{y}$.*

Remarque. Pour un système macroscopique constitué de N particules, on peut montrer, pour une distribution relative à la variable y, que le rapport entre l'écart type Δy et la valeur la plus probable $\tilde{y}$ est égal à :

$$\frac{\Delta y}{\tilde{y}} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{29}$$

Si $\mathcal{N} \approx 10^{24}$ particules, on trouve : $\dfrac{\Delta y}{\tilde{y}} \approx 10^{-12}$. C'est un nombre extrêmement faible qu'on ne peut généralement pas détecter au niveau macroscopique. Dans la section suivante, nous allons, dans le cadre d'un modèle simple, estimer la valeur de ces fluctuations et nous verrons qu'elles sont effectivement de cet ordre de grandeur.

3.6 QUELQUES DISTRIBUTIONS IMPORTANTES

3.6.1 La distribution binomiale

Nous allons traiter le problème d'un système dont l'évolution au cours du temps se fait par étapes *discrètes et aléatoires* dans un espace à une dimension. C'est ce que l'on appelle une marche au hasard. Nous verrons, dans le chapitre 11, que ceci peut représenter un phénomène physique connu sous le nom de *mouvement brownien*. À chaque étape, le système avance d'une longueur l donnée dans l'une ou l'autre direction de l'espace avec une probabilité p ou q ($p+q = 1$). On peut concrétiser ce problème en imaginant un homme ivre qui se déplace dans une rue, orientée de gauche à droite, en faisant des pas de longueur constante l. Chaque pas est supposé indépendant du précédent (c'est ce que l'on appelle un processus *markovien*). La probabilité d'aller à gauche est p, celle d'aller à droite $q = 1 - p$. Si la rue est horizontale $p = q = \frac{1}{2}$, mais si elle est en pente, p et q peuvent être différents. Si l'ivrogne a fait N pas, nous voudrions savoir à quelle distance il se trouve de l'origine. On ne peut répondre de manière certaine à cette question et l'on est amené à introduire une distribution de probabilité : *la distribution binomiale*. Celle-ci est très importante en physique statistique car elle s'applique à des problèmes très divers qui sont plus proches de la physique que de celui d'un ivrogne déambulant dans une rue. Par exemple, on peut utiliser la distribution binomiale pour étudier un ensemble

d'atomes de spin $s = \frac{1}{2}$ disposés sur un réseau linéaire. En l'absence de champ magnétique, la projection du spin peut prendre 2 valeurs équiprobables : $s_z = \pm\frac{1}{2}$. Trouver la distribution du spin total des N atomes est un problème analogue à celui d'un ivrogne qui fait N pas tels que $p = q = \frac{1}{2}$. La marche au hasard correspond également au mouvement d'une petite particule macroscopique en suspension dans un liquide. C'est ce que l'on appelle le mouvement brownien. Il a été découvert en 1827 par le botaniste J. Brown en observant l'évolution de la particule au microscope. Celle-ci est agitée de mouvements erratiques dus aux collisions des molécules du liquide avec la particule macroscopique.

Revenons à notre problème initial et considérons un système qui se déplace selon l'axe des x et qui se trouve initialement au point $x = 0$. Le déplacement se fait par pas discrets de longueur l. Chaque pas est supposé indépendant du précédent. La probabilité d'aller à gauche est égale à p et celle d'aller à droite à $q = 1 - p$. Après N pas, nous voulons calculer la probabilité pour que le système soit à la distance x de l'origine. Comme les pas ont tous une longueur l cette distance doit s'écrire :

$$x = ml \tag{30}$$

où m est un entier tel que :

$$-N \leqslant m \leqslant +N \tag{31}$$

Les bornes $-N$ et $+N$ de l'intervalle sont atteintes lorsque le système a effectué N pas à gauche, ou à droite. Elles correspondent à la distance maximum qu'il peut parcourir dans une direction. Notre but est de calculer la fonction de distribution de probabilité $\mathcal{P}(m)$ pour chaque valeur de m appartenant à l'intervalle ci-dessus.

Appelons n le nombre de pas vers la droite et n' le nombre de pas vers la gauche. On a :

$$N = n + n' \quad \text{et} \quad m = n - n' = 2n - N \tag{32}$$

Comme $2n$ est un nombre pair, m est pair si N est pair, et impair dans le cas contraire. Considérons une séquence particulière correspondant à n pas vers la droite et n' pas vers la gauche. Elle correspond à un trajet particulier suivi par le système. Par exemple : droite, gauche, gauche, droite, *etc.*. Une telle séquence est l'analogue du micro-état en physique statistique alors que la donnée de $x = ml$ est l'analogue d'un macroétat. Pour chaque macroétat possible ($-N \leqslant m \leqslant +N$), nous allons décompter le nombre de micro-états permettant de l'obtenir. La probabilité d'avoir une séquence particulière correspondant à n pas à droite et n' pas à gauche est égale à $p^n q^{n'}$. Plusieurs séquences peuvent conduire au même résultat. Par exemple, pour $N = 3$, $n = 2$ et $n' = 1$, on peut avoir 3 séquences différentes : (droite, droite, gauche), (droite, gauche, droite) et (gauche, droite, droite). Ce problème est analogue à celui qui consiste à tirer n boules parmi N boules identiques. Le résultat (*cf.* exercice 8, chapitre 2) correspond au nombre de combinaisons de N objets pris n à n :

$$C_N^n = \frac{N!}{n!\,(N-n)!} = \frac{N!}{n!\,n'!} \tag{33}$$

La probabilité $\mathcal{P}(n)$ d'avoir n pas vers la droite est donc :

$$\mathcal{P}(n) = \frac{N!}{n!\, n'!}\, p^n\, q^{n'} \tag{34}$$

que l'on peut aussi écrire sous la forme :

$$\mathcal{P}(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n\, q^{N-n} = C_N^n\, p^n\, q^{N-n} \tag{35}$$

Le nombre de pas à droite varie de 0 à N et on peut vérifier que la distribution de probabilité est normalisée :

$$\sum_{n=0}^{N} \mathcal{P}(n) = \sum_{n=0}^{N} C_N^n\, p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1 \tag{36}$$

car $p + q = 1$. En effet, chaque élément de la somme n'est autre qu'un terme de développement du binôme :

$$(a+b)^N = \sum_{n=0}^{N} C_N^n\, a^n\, b^{N-n} \tag{37}$$

C'est pour cette raison que l'on appelle (35) la *distribution binomiale*. Il est facile de trouver la probabilité $\mathcal{P}(m)$ de se déplacer d'une longueur $x = ml$. Il suffit pour cela de substituer n, dans l'expression (35), par :

$$n = \frac{N+m}{2} \tag{38}$$

ce qui conduit à :

$$\mathcal{P}(m) = \frac{N!}{\left(\dfrac{N+m}{2}\right)!\left(\dfrac{N-m}{2}\right)!} p^{\frac{N+m}{2}}\, q^{\frac{N-m}{2}} \tag{39}$$

Dans le cas particulier où $p = q = \frac{1}{2}$, on a :

$$\mathcal{P}(m) = \frac{N!}{\left(\dfrac{N+m}{2}\right)!\left(\dfrac{N-m}{2}\right)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N \tag{40}$$

La distribution est symétrique par rapport à $n = 0$.

Exemple. Considérons $N = 3$ et symbolisons un déplacement à droite, ou à gauche, par une flèche pointant dans la direction correspondante. Dans la figure 3 nous avons indiqué les différentes séquences possibles associées à chaque valeur de m. On remarquera que le nombre de séquences associé à chaque valeur de n est donné par un nombre du triangle de Pascal utilisé pour obtenir les coefficients du développement du binôme. Tout nombre du triangle est obtenu comme la somme du nombre situé juste au dessus de lui et du nombre à gauche de ce dernier (si un des nombres n'est pas présent, comme c'est le cas sur les bords, on prend zéro pour le nombre absent). La construction du triangle de Pascal est basée sur la relation :

$$C_N^n = C_{N-1}^{n-1} + C_{N-1}^n \tag{41}$$

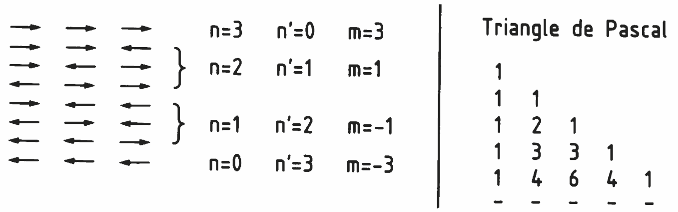


Figure 3.3

Calculons à présent la valeur moyenne et la variance associées à la distribution binomiale. Nous allons travailler sur la fonction de probabilité $\mathcal{P}(n)$. La valeur moyenne de n est définie par :

$$<n>= \sum_{n=0}^{N} n\mathcal{P}(n) = \sum_{n=0}^{N} C_N^n \, n \, p^n \, q^{N-n} \tag{42}$$

Pour évaluer la somme ci-dessus, nous allons utiliser une astuce qui est souvent employée dans des cas analogues. Supposons que p et q soient deux variables arbitraires indépendantes et continues. On peut alors écrire :

$$n\,p^n = p\frac{\partial}{\partial p}p^n \tag{43}$$

d'où :

$$\sum_{n=0}^{N} C_N^n \, n \, p^n q^{N-n} = \sum_{n=0}^{N} C_N^n \left(p\frac{\partial}{\partial p}p^n\right) q^{N-n} = p\frac{\partial}{\partial p}\sum_{n=0}^{N} C_N^n \, p^n q^{N-n} \tag{44}$$

Le dernier membre de l'équation (44) a été obtenu en permutant la somme et la différentiation. Cette dernière ne s'applique pas sur q^{N-n} car nous avons supposé que p et q étaient des variables indépendantes. Dans le second membre de l'équation (44) nous reconnaissons le développement du binôme (équation 37). Ce qui conduit, pour l'expression (44), à :

$$p\,\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^N = pN(p+q)^{N-1} \tag{45}$$

Ce résultat est valable pour toutes valeurs de p et q. Il est en particulier valable si nous choisissons $p + q = 1$. Il s'ensuit :

$$<n>= Np \tag{46}$$

Ce résultat n'est pas surprenant. En effet, si p est la probabilité de faire un pas vers la droite, le nombre moyen de pas dans cette direction sur un total de N pas, est Np. La valeur moyenne du nombre de pas vers la gauche peut être obtenue à partir de l'expression (32). Si l'on prend la moyenne des deux membres on obtient :

$$<n> + <n'>= N \tag{47}$$

(la valeur moyenne $<N>$ de N est égale à N puisque c'est une constante). Par suite :

$$<n'>= N - Np = Nq \tag{48}$$

Le déplacement moyen vers la droite, mesuré en unités l, est égal à la valeur moyenne de m :

$$<m>=<n-n'>=<n> - <n'>= N(p-q) \tag{49}$$

Si $p = q$, $<m>= 0$ comme on pouvait s'y attendre. Lorsqu'on a une distribution de probabilité, on sait qu'il existe une dispersion autour de la valeur moyenne. L'ampleur de celle-ci est mesurée à l'aide de la *variance* σ^2 de la distribution. Pour la variable n qui nous intéresse, nous avons la relation :

$$\sigma_n^2 =<(n- <n>)^2>=<n^2 - 2n <n> + <n>^2>=<n^2> - <n>^2 \tag{50}$$

c'est la moyenne du carré, moins le carré de la moyenne. Évaluons $<n^2>$:

$$<n^2>= \sum_{n=0}^{N} n^2 \mathcal{P}(n) = \sum_{n=0}^{N} C_N^n\, n^2\, p^n\, q^{N-n} \tag{51}$$

Nous allons calculer cette somme par la même méthode que celle utilisée pour évaluer la valeur moyenne, *i.e.* en remarquant que :

$$n^2 p^n = n \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right) p^n = \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)^2 p^n \tag{52}$$

d'où :

$$\sum_{n=0}^{N} C_N^n\, n^2\, p^n\, q^{N-n} = \sum_{n=0}^{N} C_N^n \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)^2 p^n q^{N-n} = \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)^2 \sum_{n=0}^{N} p^n q^{N-n} \tag{53}$$

ce qui donne en utilisant (37) :

$$\begin{aligned} \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right)^2 (p+q)^N &= \left(p\frac{\partial}{\partial p}\right) Np(p+q)^{N-1} \\ &= p\left(N(p+q)^{N-1} + pN(N-1)(p+q)^{N-2}\right) \end{aligned} \tag{54}$$

Choisissons à présent $p + q = 1$. Cela conduit à :

$$<n^2>= Np(1+pN-p) = Np(Np+q) = (Np)^2 + Npq =<n>^2 +Npq \tag{55}$$

La variance vaut donc :

$$\sigma_n^2 =<n^2> - <n>^2= Npq \tag{56}$$

L'écart type, $\Delta n = \sigma_n$, est proportionnel à la largeur de la distribution $\mathcal{P}(n)$ autour de $<n>$. Une mesure relative de cette largeur est donnée par la quantité :

$$\frac{\Delta n}{<n>} = \frac{\sqrt{Npq}}{Np} = \sqrt{\frac{q}{p}}\frac{1}{\sqrt{N}} \tag{57}$$

si $p = q = \frac{1}{2}$, on trouve :

$$\frac{\Delta n}{<n>} = \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{58}$$

Lorsque N augmente, la largeur relative décroît comme $\frac{1}{\sqrt{N}}$. Nous retrouvons, pour la distribution binomiale, un résultat que nous avons admis a priori dans le cas général, à savoir que les fluctuations relatives d'une grandeur macroscopique autour de sa valeur moyenne sont $\approx \frac{1}{\sqrt{N}}$.

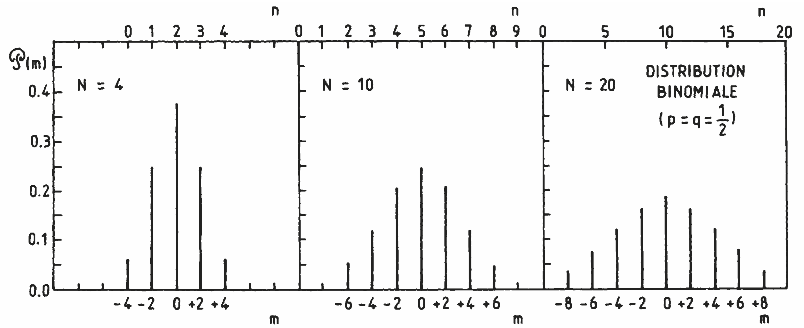


Figure 3.4

Nous avons calculé la variance associée à la variable n. Il nous reste à présent à calculer celle associée à la variable m. Comme :

$$m = 2n - N \tag{59}$$

on a :

$$m^2 = 4n^2 - 4nN + N^2 \tag{60}$$

Si l'on prend la moyenne de chacun des termes des expressions (59) et (60) :

$$<m>= 2 <n> -N \quad \text{et} \quad <m^2>= 4 <n^2> -4 <n> N + N^2 \tag{61}$$

On trouve alors :

$$\sigma_m^2 =<m^2> - <m>^2= 4 \left(<n^2> - <n>^2\right) = 4\sigma_n^2 = 4Npq \tag{62}$$

En particulier, pour $p = q = \frac{1}{2}$, on a $\sigma_m^2 = N$. À titre d'illustration, nous avons tracé, dans la figure 4, la distribution binomiale $\mathcal{P}(n)$ pour $p = q = \frac{1}{2}$ et différentes valeurs de N. On pourrait vérifier que lorsque N croît la largeur relative de la distribution décroît.

> ***Remarque.*** Nous avons défini la largeur relative par rapport à la variable n et non par rapport à m. Dans ce dernier cas, comme $<m>= 0$ pour $p = q = \frac{1}{2}$, nous aurions trouvé un résultat infini pour toutes les valeurs de N, ce qui n'aurait aucun sens. Il faut choisir n, ou n', car ce sont ces variables qui sont représentatives du nombre de pas effectués. Au contraire, la variable m, qui est la différence entre n et n', représente plutôt le résultat effectif de deux effets contraires (aller vers la droite ou vers la gauche).

Appliquons les résultats précédents à la chaîne de spin définie au début de cette section : N atomes de spin $s = \frac{1}{2}$ disposés selon un réseau linéaire. En l'absence de champ magnétique extérieur, les probabilités pour que la projection s_z du spin d'un atome soit égale à

$+\frac{1}{2}$, ou $+\frac{1}{2}$, sont égales ($p = q = \frac{1}{2}$). La projection du spin total S_z :

$$S_z = \sum_{i=1}^{N} s_z \qquad (63)$$

est l'analogue du déplacement $x = ml$ dans le problème de la marche au hasard. Les équations (49) et (62) donnent :

$$<S_z>= 0 \quad \text{et} \quad \sigma^2_{s_z} = N \qquad (64)$$

L'équivalent de la variable n dans le problème de la marche au hasard est ici le nombre d'atomes dont la projection du spin s_z est égale à une valeur donnée, $+\frac{1}{2}$ par exemple. Soit n cette quantité. Nous avons :

$$<n>= \frac{N}{2} \quad \text{et} \quad \sigma^2_n = \frac{N}{4} \qquad (65)$$

Pour trois atomes sur le réseau, on a par exemple : $<n>= 1,5$ et $\sigma_n = 0,87$. La largeur relative vaut $\frac{\sigma_n}{<n>} = 0,58$. Les fluctuations autour de la valeur moyenne sont très grandes. Si nous considérons à présent un ensemble macroscopique pour lequel $N = \mathcal{N} = 6\,10^{23}$, on a $< n >= 3\,10^{23}$ et $\sigma_n = 3,9\,10^{11}$. La largeur relative, $\frac{\sigma_n}{< n >} = 1,3\,10^{-12}$, devient alors extrêmement faible. Par conséquent, toute mesure de S_z sur ce système conduira à observer la valeur moyenne. Les déviations autour de cette valeur sont, en général, bien en deçà de la précision expérimentale.

Illustration. La figure 5 montre le résultat d'un calcul, correspondant à une marche au hasard à deux dimensions, effectué par Bertrand Duplantier et Jean Marc Luck du service de physique théorique du CEA/Saclay. La trajectoire de la particule est extrêmement irrégulière et couvre tout le plan au bout d'un temps infini. On dit que sa dimension de Hausdorff (dimension fractale) est égale à deux.



Figure 3.5

3.6.2 La distribution de Gauss

L'examen de la figure 4 correspondant à $p = q = \frac{1}{2}$ montre que lorsque N augmente la distribution binomiale ressemble beaucoup à une gaussienne. Nous allons montrer que la distribution de Gauss est une excellente approximation de la distribution binomiale lorsque $N \gg 1$ (si p ou q ne sont pas très petits). Lorsque N est très grand, la distribution binomiale est une fonction très piquée au voisinage de son maximum que nous noterons $\tilde{n}$. Si n varie d'une unité, au voisinage de $\tilde{n}$, $\mathcal{P}(n)$ varie très peu :

$$|\mathcal{P}(n+1) - \mathcal{P}(n)| \ll \mathcal{P}(n) \tag{66}$$

Donc, nous pouvons considérer la variable n et la fonction $\mathcal{P}(n)$ comme continues. Comme $\mathcal{P}(n)$ varie très rapidement au voisinage de $\tilde{n}$, il est plus commode de considérer $\operatorname{Log} \mathcal{P}(n)$, qui a le même comportement que $\mathcal{P}(n)$, mais qui varie plus lentement en fonction de n. Un développement de Taylor de $\operatorname{Log} \mathcal{P}(n)$ jusqu'au second ordre, au voisinage de $n = \tilde{n}$, donne :

$$\begin{aligned} \operatorname{Log} \mathcal{P}(n) = & \operatorname{Log} \mathcal{P}(\tilde{n}) + (n - \tilde{n}) \left(\frac{d}{dn} \operatorname{Log} \mathcal{P}(n) \right)_{n=\tilde{n}} \\ + & \frac{1}{2}(n-\tilde{n})^2 \left(\frac{d^2}{dn^2} \operatorname{Log} \mathcal{P}(n) \right)_{n=\tilde{n}} + \mathcal{O}[(n-\tilde{n})^3] \end{aligned} \tag{67}$$

Par hypothèse, $\mathcal{P}(n)$ est maximum pour $n = \tilde{n}$, donc :

$$\left(\frac{d}{dn} \operatorname{Log} \mathcal{P}(n) \right)_{n=\tilde{n}} = 0 \tag{68}$$

Au second ordre on peut écrire :

$$\operatorname{Log} \frac{\mathcal{P}(n)}{\mathcal{P}(\tilde{n})} = \frac{1}{2}(n-\tilde{n})^2 \left(\frac{d^2}{dn^2} \operatorname{Log} \mathcal{P}(n) \right)_{n=\tilde{n}} \tag{69}$$

soit :

$$\mathcal{P}(n) = \mathcal{P}(\tilde{n}) \exp \left(\frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dn^2} \operatorname{Log} \mathcal{P}(n) \right)_{n=\tilde{n}} (n-\tilde{n})^2 \right) \tag{70}$$

Comme $\mathcal{P}(n)$ est maximum en $n = \tilde{n}$, on a :

$$\left(\frac{d^2}{dn^2} \operatorname{Log} \mathcal{P}(n) \right)_{n=\tilde{n}} < 0 \tag{71}$$

Posons :

$$\left(\frac{d^2}{dn^2} \operatorname{Log} \mathcal{P}(n) \right)_{n=\tilde{n}} = -\frac{1}{\sigma^2} \tag{72}$$

On obtient :

$$\mathcal{P}(n) = \mathcal{P}(\tilde{n}) \exp\left(-\frac{(n-\tilde{n})^2}{2\sigma^2}\right) \tag{73}$$

Pour calculer $\tilde{n}$, revenons à la distribution binomiale initiale (équation 35), où n est entier, et prenons le logarithme de chaque membre :

$$\operatorname{Log} \mathcal{P}(n) = \operatorname{Log} N! - \operatorname{Log} n! - \operatorname{Log} (N-n)! + n \operatorname{Log} p + (N-n) \operatorname{Log} q \tag{74}$$

Lorsque N et n sont grands, cas qui nous intéresse ici, on peut utiliser l'approximation de Stirling (équation 12) pour évaluer les factorielles. D'autre part, on peut considérer que N et n sont des variables continues. On en déduit :

$$\frac{d \operatorname{Log} n!}{dn} = \operatorname{Log} n \tag{75}$$

Par suite :

$$\frac{d \operatorname{Log} \mathcal{P}(n)}{dn} = -\operatorname{Log} n + \operatorname{Log} (N-n) + \operatorname{Log} p - \operatorname{Log} q \tag{76}$$

Pour satisfaire la condition de maximum (68) on doit avoir :

$$\operatorname{Log} \frac{(N-\tilde{n})p}{\tilde{n}q} = 0 \tag{77}$$

soit :

$$\tilde{n} = Np \tag{78}$$

car $p + q = 1$. On retrouve, comme il se doit, le même résultat que l'équation (46) : $\tilde{n} = \langle n \rangle$. Évaluons à présent la dérivée seconde de $\operatorname{Log} \mathcal{P}(n)$:

$$\left(\frac{d^2}{dn^2} \operatorname{Log} \mathcal{P}(n)\right)_{n=\tilde{n}} = -\frac{1}{\tilde{n}} - \frac{1}{N-\tilde{n}} = -\frac{1}{Npq} \tag{79}$$

mais :

$$\left(\frac{d^3}{dn^3} \operatorname{Log} \mathcal{P}(n)\right)_{n=\tilde{n}} = \frac{1}{\tilde{n}^2} - \frac{1}{(N-\tilde{n})^2} = -\frac{p^2-q^2}{N^2p^2q^2} \tag{80}$$

La valeur absolue du terme du troisième ordre vaut $\frac{|q^2-p^2|}{N^2p^2q^2} < \frac{1}{N^2p^2q^2}$. Ce dernier terme varie en $\frac{1}{N^2}$ alors que le terme du second ordre varie en $\frac{1}{N}$. Il est donc négligeable lorsque N est très grand et lorsque p (ou q) ne sont pas très petits. On peut alors remplacer la distribution binomiale par une distribution de Gauss :

$$\mathcal{P}(n) = \mathcal{P}_0 \exp\left(-\frac{(n-\tilde{n})^2}{2\sigma^2}\right) \tag{81}$$

La constante $\mathcal{P}_0$ est obtenue en normalisant la distribution (annexe A3.3) :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P}_0 \exp\left(-\frac{(n-\tilde{n})^2}{2\sigma^2}\right) dn = \mathcal{P}_0 \sqrt{2\pi\sigma^2} \tag{82}$$

d'où :

$$\mathcal{P}(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(n-\tilde{n})^2}{2\sigma^2}\right) \tag{83}$$

Remarques.
Nous avons supposé, dans l'équation (81), que la variable n varie de $-\infty$ à $+\infty$ alors qu'initialement n est un nombre entier positif. En réalité, si N est très grand, la distribution de Gauss est pratiquement nulle lorsque n diffère notablement de $\tilde{n}$. Par conséquent, la contribution de $\mathcal{P}(n)$ à l'intégrale (82) entre $-\infty$ et 0 est nulle.

Pour les systèmes constitués d'un grand nombre de particules, la distribution de Gauss est très piquée au voisinage de $\tilde{n}$ car $\sigma = Npq$. Si l'on considère une distribution de Gauss (83), d'écart type σ, on constate que, lorsque σ diminue, la fonction devient de plus en plus étroite. Lorque $\sigma \to 0$ elle tend vers la *distribution delta* $\delta(n-\tilde{n})$, appelée aussi *distribution de Dirac*, que l'on utilise souvent en mécanique quantique. Au sens mathématique du terme, ce n'est pas à proprement parler une fonction, mais une distribution. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 12. Ses propriétés peuvent se résumer de la manière schématique suivante :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)\, dx = 1 \ , \ \delta(x) = 0 \ \text{ si } \ x \neq 0 \ \text{ et } \ \delta(x) \to \infty \ \text{ si } \ x \to 0 \tag{84}$$

La distribution delta est nulle partout, sauf en $x = 0$ où elle est infinie ! Une gaussienne normalisée dont l'écart type tend vers zéro permet de bien se représenter une distribution delta.

Nous avons obtenu la distribution de Gauss comme limite à grand N de la distribution binomiale. De manière générale, on obtient une loi de Gauss, appelée aussi loi normale, lorsque l'on a une variable aléatoire continue dépendant d'un grand nombre de causes indépendantes, dont les effets s'additionnent, et dont aucune n'est prépondérante.

3.6.3 La distribution de Poisson

Une autre limite intéressante de la distribution binomiale correspond au cas où N est grand et p très petit, lorsque l'on s'intéresse à des évènements rares, *i.e.* tels que $n \ll N$ (en général n correspond tout au plus à quelques unités). Le problème consiste alors à simplifier la distribution binomiale (35) lorsque : $p \ll 1$ et $n \ll N$. Dans ces conditions particulières, nous pouvons remplacer C_N^n par :

$$C_N^n = \frac{N(N-1)(N-2)\dots(N-n+1)}{n!} \approx \frac{N^n}{n!} \tag{85}$$

car $n \ll N$. D'autre part :

$$\text{Log}\, q^{N-n} = \text{Log}\,(1-p)^{N-n} = (N-n)\,\text{Log}\,(1-p) \approx -Np \tag{86}$$

puisque $p \ll 1$ et $n \ll N$. On peut donc écrire $\mathcal{P}(n)$ sous la forme :

$$\mathcal{P}(n) = \frac{N^n p^n}{n!} e^{-Np} = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} \tag{87}$$

où $\lambda = Np$. La distribution obtenue s'appelle la *distribution de Poisson*. On peut vérifier qu'elle est normalisée :

$$\sum_{n=0}^{N} \mathcal{P}(n) = \sum_{n=0}^{N} \frac{\lambda^n e^{-\lambda}}{n!} = e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{N} \frac{\lambda^n}{n!} \approx e^{-\lambda} e^{\lambda} = 1 \tag{88}$$

Dans le développement intermédiaire de l'équation ci-dessus, la somme représente, puisque N est très grand, le développement de Mac-Laurin de l'exponentielle :

$$\sum_{n=0}^{N} \frac{\lambda^n}{n!} \approx e^{\lambda} = \sum_{n=0}^{N} \frac{\lambda^n}{n!} \tag{89}$$

La valeur moyenne de n est donnée par :

$$<n>= \sum_{n=0}^{N} n\mathcal{P}(n) = e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{N} n\frac{\lambda^n}{n!} = \lambda e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{N} \frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!} = \lambda e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{N-1} \frac{\lambda^m}{m!} = \lambda \tag{90}$$

En effet, la dernière somme intervenant dans l'équation ci-dessus vaut, lorsque N est très grand, $e^{-\lambda}$. Évaluons à présent la variance $\sigma^2 =<n^2> - <n>^2$ de la distribution de Poisson. Pour cela il faut calculer :

$$\begin{aligned} <n^2> &= \sum_{n=0}^{N} n^2\mathcal{P}(n) = e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{N} n^2\frac{\lambda^n}{n!} = \lambda e^{-\lambda} \sum_{n=1}^{N} n\frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!} \\ &= \lambda e^{-\lambda} \left[\sum_{n=1}^{N} (n-1)\frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!} + \sum_{n=1}^{N} \frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!} \right] \end{aligned} \tag{91}$$

En procédant de manière analogue à ce que nous avons fait pour l'équation (90), nous obtenons :

$$<n^2>= \lambda + \lambda^2 e^{-\lambda} \sum_{n=2}^{N} \frac{\lambda^{n-2}}{(n-2)!} = \lambda + \lambda^2 e^{-\lambda} \sum_{m=0}^{N-2} \frac{\lambda^m}{m!} = \lambda + \lambda^2 \tag{92}$$

d'où :

$$\sigma^2 =<n^2> - <n>^2= \lambda^2 + \lambda - \lambda^2 = \lambda \tag{93}$$

L'écart type σ vaut $\sqrt{\lambda}$. Il est important de remarquer que la distribution de Poisson est asymétrique. Sur la figure 6 nous avons représenté quelques distributions de Poisson pour illustrer cette propriété. Par suite de l'asymétrie de la distribution, la valeur la plus probable n'est pas égale à la valeur moyenne. En pratique, on substitue une loi de Poisson à la distribution binomiale si $N > 5$ et $Np < 5$. De manière générale, on obtient une loi de Poisson pour les processus aléatoires qui se produisent dans le temps, ou dans l'espace, et qui obéissent aux conditions suivantes :

1- La probabilité de réalisation de l'événement au cours d'un intervalle de temps Δt (ou d'espace Δx) est proportionnelle à Δt (ou Δx), soit $p\Delta t$ (ou $p\Delta x$).
2- La réalisation de l'événement est indépendante de ce qui s'est produit antérieurement (ou à côté).

3- La probabilité de réalisation de deux événements dans l'intervalle Δt (ou Δx) est négligeable.

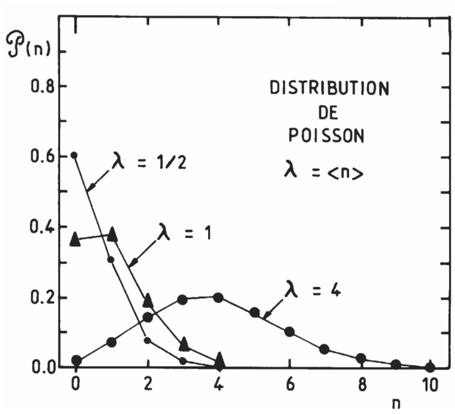


Figure 3.6

Exemple. **Évaporation d'un métal**

Dans certaines expériences de physique on a besoin d'utiliser un métal, en quantité extrêmement faible, déposé uniformément sur un support lui-même très mince. Cela se fait par une méthode d'évaporation qui consiste à placer le métal dans un creuset que l'on chauffe jusqu'à ce que son contenu se volatilise. Le flux d'atomes métalliques évaporé est uniforme sur toute sphère centrée sur le creuset. Si on veut un dépôt à peu près uniforme sur le support, il faut placer celui-ci à une distance suffisamment grande du creuset pour pouvoir assimiler sa surface à celle d'une portion de sphère.

Pour fixer les idées, évaporons 1 mg d'or (masse atomique égale à 197) et plaçons un support de 1 cm^2 à 20 cm du creuset. Le nombre d'atomes d'or évaporés est égal à : $\frac{10^{-3}}{197}\mathcal{N} = 3,06\,10^{18}$. Ceux-ci sont émis dans la moitié de l'espace (l'autre moitié étant occultée par le creuset), *i.e.* dans un angle solide égal à 2π stéradians. Le nombre d'atomes N arrivant sur le support, qui présente un angle solide $d\Omega = \frac{1}{(20)^2} = 2,5\,10^{-3}$ sr vu du creuset, vaut : $N = 3,06\,10^{18}\frac{d\Omega}{2\pi} = 1,22\,10^{15}$. Ceux-ci sont répartis de manière uniforme sur le support. Le rayon d'un atome d'or vaut $\approx 1,5\,10^{-10}$ m. Si les atomes se déposent de manière jointive, ils occupent des carrés de $3\,10^{-10}$ m de côté. Sur 1 cm^2, il y en a $1,1\,10^{15}$. La probabilité p pour qu'un atome tombe dans une cellule particulière vaut donc $p = 9\,10^{-16}$; elle est très faible. Le nombre d'atomes arrivant sur le support est lui très élevé : $N = 1,22\,10^{15}$. Comme $Np \approx 1,1$, la loi de probabilité satisfait à la distribution de Poisson. Le nombre moyen d'atomes déposés par cellule est égal à : $<n>= Np = \sqrt{1,1}$. Les fluctuations autour de $<n>$ sont importantes : $\Delta n = \sqrt{1,1} = 1,05$ d'où $\frac{\Delta n}{<n>} \approx 0,95$. La fraction du support sur laquelle il n'y a pas d'atomes d'or est donnée par :

$$\mathcal{P}(n = 0) = e^{-Np} \approx 3,3\,10^{-1}$$

Celle où l'on a 10 atomes superposés vaut :

$$\mathcal{P}(n = 10) = \frac{(1,1)^{10}}{10!}e^{-1,1} \approx 2,4\,10^{-7}$$

3.7 PROPRIÉTÉS LIÉES AUX GRANDS NOMBRES

Le nombre de micro-états accessibles à un système macroscopique est gigantesque. Cela entraîne un certain nombre de simplifications dont la plus importante concerne les fluctuations des grandeurs macroscopiques qui sont généralement négligeables à notre échelle. Par conséquent, les mesures faites au niveau macroscopique ne permettent d'observer que la valeur la plus probable des quantités considérées. Nous allons montrer que cela conduit à des résultats qui peuvent paraître surprenants à première vue.

Revenons à la chaîne de spin que nous avons décrite à la fin de la section 3.6.1. Le nombre de micro-états accessibles vaut $\Omega = 2^N$ et N est supposé très grand, de l'ordre du nombre d'Avogadro. S'il n'y a pas de champ magnétique, $p = q = \frac{1}{2}$ et on peut remplacer la distribution binomiale par la distribution de Gauss suivante :

$$\mathcal{P}(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(n - <n>)^2}{2\sigma^2}\right) \tag{94}$$

où $<n>= \dfrac{N}{2}$ et $\sigma^2 = \dfrac{N}{4}$. Le nombre de micro-états $g(n)$ correspondant à une valeur de n donnée vaut $g(n) = \Omega\,\mathcal{P}(n)$ et l'on a bien entendu :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(n)\, dn = \Omega \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P}(n)\, dn = \Omega \tag{95}$$

Le nombre maximum de micro-états est obtenu lorsque n est égal à la valeur la plus probable $\tilde{n} =<n>$, soit :

$$\tilde{g} = g(\tilde{n}) = \frac{\Omega}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \tag{96}$$

L'entropie du système vaut : $S = k \operatorname{Log} \Omega = kN \operatorname{Log} 2$. Calculons la quantité $k \operatorname{Log} \tilde{g}$:

$$k \operatorname{Log} \tilde{g} = k \operatorname{Log} \Omega - k \operatorname{Log} \sqrt{2\pi\sigma^2} \tag{97}$$

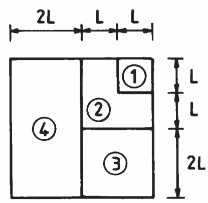
Si $N = \mathcal{N} = 6,02\,10^{23}$, $S = 4,17\,10^{23}\,k$, alors que $k \operatorname{Log} \sqrt{2\pi\sigma^2} = 27,6k$. Le second terme de l'expression (97) est complètement négligeable devant le premier. On aboutit donc au résultat surprenant mais important :

$$\boxed{S = k \operatorname{Log} \Omega \approx k \operatorname{Log} \tilde{g}} \tag{98}$$

Le logarithme de la surface sous la courbe $g(n)$ est pratiquement égal au logarithme du maximum ! Ce résultat provient de ce que $\mathcal{P}(n)$ est une fonction très étroite, piquée sur la valeur $\tilde{n}$.

EXERCICES

1. I) On considère un champ carré de côté $4L$, subdivisé en 4 parties commeil est indiqué sur la figure. Une pluie de météorites tombe uniformément sur le champ (l'impact en tout point est équiprobable).



1- Calculer la probabilité pour qu'une météorite tombe dans chacune des 4 régions indiquées sur la figure.

2- Calculer l'entropie d'information du système.

3- Si le champ était subdivisé en 4 parties égales, quelle serait l'entropie d'information ? Que conclure ?

II) On considère une cible constituée d'un ensemble de quatre cercles concentriques de rayon R, $2R$, $3R$ et $4R$. On envoie des flèches sur cette cible et on suppose que tous les points d'impact sont équiprobables. On définit 4 domaines différents : Le domaine 1 contient les points situés à une distance $0 \leqslant r \leqslant R$, le domaine 2 correspond aux points tels que $R \leqslant r \leqslant 2R$, le domaine 3 à $2R \leqslant r \leqslant 3R$ et le domaine 4 à $3R \leqslant r \leqslant 4R$.

1- Quelle est la probabilité $\mathcal{P}_i$ pour qu'une flèche tombe dans le domaine i ?

2- Quelle est l'entropie d'information du système ?

2. Considérons un système A constitué de deux sous-systèmes A_1 et A_2. A_1 (A_2) a la probabilité $\mathcal{P}_r^{(1)}$ ($\mathcal{P}_s^{(2)}$) d'accéder à l'état r (s). L'entropie de chacun des sous-systèmes est donnée par :

$$S_1 = -k \sum_r \mathcal{P}_r^{(1)} \operatorname{Log} \mathcal{P}_r^{(1)} \quad \text{et} \quad S_2 = -k \sum_s \mathcal{P}_s^{(2)} \operatorname{Log} \mathcal{P}_s^{(2)}$$

Pour le système total, le micro-état considéré est caractérisé par le couple d'indices (r, s) et dans le cas général l'entropie de A est donnée par : $S = -k \sum_{r,s} \mathcal{P}_{r,s} \operatorname{Log} \mathcal{P}_{r,s}$, où $\mathcal{P}_{r,s}$ est la probabilité pour A d'accéder au micro-état (r, s) considéré.

1- Montrer que si A_1 et A_2 interagissent très faiblement, *i.e.* s'ils sont statistiquement indépendants, on a : $S = S_1 + S_2$.

2- Dans cette question, les deux systèmes ne sont plus statistiquement indépendants. Dans ce cas là, on a les relations générales :

$$\mathcal{P}_r^{(1)} = \sum_s \mathcal{P}_{r,s} \quad \text{et} \quad \mathcal{P}_s^{(2)} = \sum_r \mathcal{P}_{r,s}$$

et les conditions de normalisation $\sum_r \mathcal{P}_r^{(1)} = 1$ et $\sum_s \mathcal{P}_s^{(2)} = 1$.

a) Montrer que :

$$S - (S_1 + S_2) = k \sum_{r,s} \mathcal{P}_{rs} \operatorname{Log} \frac{\mathcal{P}_r^{(1)} \mathcal{P}_s^{(2)}}{\mathcal{P}_{rs}}$$

b) Démontrer sur un graphique l'inégalité $\operatorname{Log} x \leqslant x - 1$.

c) En déduire dans ce cas que $S \leqslant S_1 + S_2$. À quoi correspond l'égalité ? Quelles sont les conséquences sur l'entropie de la présence de corrélations entre les deux sous-systèmes ?

3. Quatre électrons sont répartis sur les niveaux d'énergie à une particule d'un oscillateur harmonique à une dimension. On prend comme origine des énergies le niveau le plus bas. Les niveaux sont équidistants et non dégénérés. Dans ce repère, l'énergie totale du système de fermions est $6E_0$, où $E_0 = \hbar\,\omega_0$ est l'énergie séparant deux niveaux consécutifs du système.

1- Donner les configurations qui sont accessibles au système ainsi que les micro-états (en tenant compte du spin). Combien y-a-t-il de micro-états ? Quelle est la probabilité pour que le système soit dans l'un d'entre eux ?

2- On s'intéresse à la composante S_z du spin total des électrons. Quelles sont ses valeurs possibles et quelle est leur distribution de probabilité ?

3- On mesure S_z au cours d'expériences successives. Quelle valeur trouvera-t-on le plus souvent ? Quelle sera la valeur moyenne de la mesure ?

4. Une batterie de force électromotrice (f.e.m) U est branchée sur une résistance R. La puissance dissipée dans la résistance est $P = \dfrac{U^2}{R}$. La batterie comprend N cellules individuelles branchées en série, de sorte que U est simplement la somme des f.e.m. de chacune des cellules. La batterie est vieille et toutes les cellules ne sont pas en parfait état. Ainsi, il y a seulement une probabilité p pour que la f.e.m. d'une cellule soit égale à sa valeur normale v et une probabilité $1 - p$ que la f.e.m. soit égale à zéro (cellule en court-circuit interne). On suppose que les cellules sont statistiquement indépendantes les unes des autres. Dans ces conditions, calculer la puissance moyenne $<P>$ dissipée dans la résistance R et exprimer le résultat en fonction de N, v et p.

5. Effet de grenaille

Des électrons de charge e sont émis au hasard par le filament chauffé d'un tube à vide. On admet que l'émission d'un électron quelconque n'affecte pas la probabilité d'émission d'un autre.

1- Soit un intervalle de temps Δt assez petit pour que la probabilité d'émission de plus d'un électron soit négligeable. On appelle p la probabilité d'émission d'un électron. Quelle est la probabilité q pour qu'aucun électron ne soit émis pendant le temps Δt ?

2- Soit un intervalle de temps $t \gg \Delta t$ et $N = \dfrac{t}{\Delta t}$ le nombre d'intervalles de temps pendant lesquels un électron peut être émis. La charge totale émise est $Q = q_1 + q_2 + \ldots + q_N$ où $q_i = e$ si un électron est émis, et $q_i = 0$ si aucun électron n'est émis.

a) Quelle est la charge moyenne $<Q>$ émise par le filament pendant le temps t, en fonction de N, p et e ?

b) Quelle est la dispersion $(\Delta Q)^2$ exprimée en fonction de N, p, q et e ? En donner une expression simplifiée lorsque p est petit.

c) L'intensité émise pendant le temps t est donnée par $I = \dfrac{Q}{t}$. Calculer le rapport $(\Delta I)^2/ <I>$ en fonction de e et t dans le cas où $p \ll 1$.

d) Ces fluctuations sont connues sous le nom d'effet de grenaille. D'après ce qui précède, donner les conditions pour lesquelles elles sont les plus importantes. Calculer ΔI pour un courant moyen $<I>= 1$ µA et un temps de mesure $t = 1$ms.

6. Supposons que $N = 10^3$ et $p = q = \frac{1}{2}$. Calculer le rapport entre la valeur du maximum de $\mathcal{P}(n)$ et $\mathcal{P}(0)$. Que conclure si $N = \mathcal{N}$, le nombre d'Avogadro ?

7. Diffusion dans les solides : dopage

À température suffisamment élevée, des atomes d'impuretés déposés sur un cristal peuvent sauter d'un site à l'autre du réseau cristallin et migrer. Le processus de diffusion est appliqué industriellement au dopage des semi-conducteurs. On peut l'étudier expérimentalement en faisant diffuser des atomes « marqués », radioactifs, dont on observe la concentration en chaque point en fonction du temps, ce qui fournit divers renseignements sur la structure du matériau. Une méthode commode de marquage consiste à irradier à l'instant initial un point du solide avec un faisceau de particules rapides.

Modélisation : Pour comprendre ce phénomène, on étudiera le modèle suivant à une dimension qui schématise un fil de cuivre porté à quelques centaines de degrés. À l'instant $t = 0$, on marque les atomes Cu^* placés en $x = 0$. Chaque atome marqué peut effectuer des sauts $\pm l$ le long de l'axe Ox avec la même probabilité, où l est la distance entre 2 atomes voisins du Cu dans le cristal. Les sauts sont indépendants et le temps moyen qui s'écoule entre deux sauts successifs d'un atome est τ. Le temps τ, pratiquement infini à la température ordinaire, est une fonction rapidement décroissante de la température.

1- a) Calculer la probabilité $\mathcal{P}(n)$ pour que l'atome de Cu^* fasse n sauts à droite au bout du temps $t = N\tau$ (N grand). Combien de sauts a-t-il fait à gauche ? Calculer son abscisse $x(n)$.

b) En déduire $<x>$ et $(\Delta x)^2$. Les exprimer en fonction de t.

c) Calculer la valeur la plus probable de n : $\tilde{n}$. En déduire $\tilde{x} = x(\tilde{n})$, l'abscisse la plus probable au temps t. Comparer ce résultat à $<x>$ calculé en b).

d) Au voisinage de $\tilde{n}$, on remplace $\mathrm{Log}\,\mathcal{P}(n)$ par son développement limité au deuxième ordre en $(n - \tilde{n})^2$. Montrer que $\mathcal{P}(n) \approx Q(n)$ où : $Q(n) = Ae^{-\frac{(n-\tilde{n})^2}{2\sigma^2}}$. Donner l'expression de σ^2.

2- Déduire de $Q(n)$ la distribution de probabilité convenablement normalisée : $\mathcal{P}(x)\,dx$, pour que l'atome de Cu^* soit entre $x - \dfrac{dx}{2}$ et $x + \dfrac{dx}{2}$ à l'instant t. Calculer $<x>$ et $(\Delta x)^2$. Comparer aux résultats de 1-b. Conclusions.

8. On se propose d'étudier l'émission, pendant un intervalle de temps t, de particules α par une source radioactive. Les particules α sont émises de façon aléatoire et on procède comme suit : on découpe l'intervalle t en un grand nombre d'intervalles très courts Δt. La probabilité d'émission α pendant un intervalle de temps particulier Δt est alors complètement indépendante de toute autre désintégration se produisant à un instant différent. En fait, on peut réduire à volonté la taille de Δt de façon à ce qu'il y ait au plus une désintégration pendant cet intervalle (*i.e.* que la probabilité que se produisent deux ou plus de deux désintégrations pendant Δt soit négligeable). Soit p ($p \ll 1$) la probabilité pour qu'il se produise une désintégration pendant Δt. La probabilité pour qu'il ne s'en produise pas est $(1 - p)$.

1- On associe à chaque intervalle Δt la notion de tirage. À combien de tirages indépendants correspond l'intervalle Δt ?

2- Montrer que la probabilité $W(n)$ d'avoir au total n désintégrations pendant l'intervalle t est une distribution de Poisson.

3- On suppose que la source radioactive émet en moyenne 24 particules α par minute. Calculer la probabilité correspondant à un temps de mesure $t = 10$s. Calculer numériquement $W(n)$ pour les 8 premières valeurs entières de n (y compris $n = 0$).

9. Collisions moléculaires dans un gaz

On suppose que l'on peut diviser le temps t en intervalles de temps Δt suffisamment petits afin que la probabilité p pour qu'une molécule du gaz subisse une collision durant Δt soit très faible ($p \ll 1$).

1- Évaluer la probabilité pour qu'une molécule ne subisse aucune collision au bout du temps $t = N\Delta t$, puis la probabilité pour qu'elle subisse $1, 2, \ldots, n$ collisions pendant ce même temps ($n \ll N$).

2- Soit w la probabilité de collision par unité de temps. Donner, en fonction de w, la probabilité $\mathcal{P}_0(t)$ pour qu'une molécule ne subisse aucune collision pendant le temps t, ainsi que les probabilités $\mathcal{P}_1(t)$, $\mathcal{P}_2(t)$, $\ldots$, $\mathcal{P}_n(t)$ pour qu'elle subisse $1, 2, \ldots, n$ collisions pendant ce même temps. Retrouver $\mathcal{P}_0(t)$ en écrivant la relation qui existe entre $\mathcal{P}_0(t+dt)$ et w (on remarquera que $\mathcal{P}_0(0) = 1$).

3- On pose $\mathsf{P}(t)\,dt = \mathcal{P}_0(t)\,w\,dt$. Que représente $\mathsf{P}(t)\,dt$? Calculer $\int_0^\infty \mathsf{P}(t)\,dt$. Ce résultat était-il prévisible ? Calculer $\tau = \langle t \rangle$, le temps moyen s'écoulant entre deux collisions successives, en fonction de w. Comparer ce résultat à la position du maximum des graphes associés à $\mathcal{P}_i(t)$. Calculer $\langle t^2 \rangle$ en fonction de τ.

Chapitre **4**

Équilibre thermodynamique

Dans le chapitre précédent, nous avons énoncé le postulat d'équiprobabilité des micro-états qui sont accessibles à un système isolé en équilibre. Pour les systèmes macroscopiques constitués d'un grand nombre de particules, nous avons montré, sur un exemple particulier, que les fluctuations relatives des variables macroscopiques autour de leur valeur la plus probable étaient extrêmement faibles. Ce sont donc ces valeurs les plus probables que l'on va observer au niveau macroscopique. Ces variables peuvent être les grandeurs thermodynamiques usuelles, ou d'autres quantités physiques. L'entropie d'un système dont l'énergie est comprise entre $E - \frac{\delta E}{2}$ et $E + \frac{\delta E}{2}$ est donnée par :

$$S = k \operatorname{Log} \Omega(E) \tag{1}$$

où $\Omega(E)$ est le nombre de micro-états accessibles au système. Compte tenu des résultats de la section 3.7, l'équation (1) pourrait être évaluée, par exemple, avec une excellente précision par l'expression :

$$S \approx k \operatorname{Log} \omega(E) \tag{2}$$

où $\omega(E)$ est la densité de micro-états à l'énergie E ($\Omega(E) = \omega(E)\delta E$). En effet, E représente pratiquement la valeur la plus probable de l'énergie dans l'intervalle de largeur δE.

Tout système isolé va évoluer vers l'équilibre, s'il n'y est pas déjà. Au cours de son évolution, son entropie augmente et devient maximale lorsque l'état d'équilibre est atteint. Nous allons appliquer cette condition, qui n'est rien d'autre que l'expression microscopique du second principe, à l'étude de l'équilibre thermodynamique de deux systèmes macroscopiques en contact. La recherche du maximum de l'entropie est bien sûr équivalente à celle du nombre maximum de micro-états accessibles au système, puisque

la fonction logarithme est une fonction monotone croissante de $\Omega(E)$. Le nombre de micro-états qui sont accessibles à un système est une fonction explicite de l'énergie E, du volume V et du nombre de particules N (nous ne considérons ici qu'un seul type de particules) :

$$\Omega = \Omega(E, V, N) \tag{3}$$

On peut facilement se convaincre de cette affirmation en considérant N particules dans une boîte cubique. Il est clair que Ω dépend de E puisque la somme des carrés des nombres quantiques associés à chaque particule est proportionnelle à E. Ω dépend aussi de V par l'intermédiaire des niveaux d'énergie à une particule ($\varepsilon_0 = \dfrac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}}$). Enfin Ω dépend de N puisque les micro-états qui nous intéressent sont des configurations à N particules (par conséquent tout changement de N induit un changement de Ω). L'entropie, reliée à Ω par l'équation (1), est aussi une fonction de ces mêmes variables :

$$S = S(E, V, N) \tag{4}$$

Nous allons considérer deux systèmes, notés 1 et 2, qui sont susceptibles d'être en interaction par l'intermédiaire d'une cloison dont on précisera les propriétés par la suite (figure 1). L'ensemble des systèmes 1 et 2 constitue le système total que l'on suppose être isolé du milieu extérieur par une paroi adiabatique fixe. Le système total a une énergie E_0, un volume V_0 et un nombre de particules N_0 qui sont constants. Nous appellerons $\Omega_T(E_0, V_0, N_0)$ le nombre de micro-états accessibles au système total *sans contraintes particulières* sur les ensembles 1 et 2 (ce qui signifie que l'on tient compte de toutes les configurations possibles des systèmes 1 et 2).

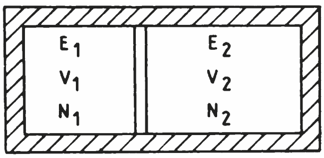


Figure 4.1

4.1 ÉQUILIBRE THERMIQUE

Supposons que les systèmes 1 et 2 soient séparés par une paroi diatherme, fixe et imperméable aux particules. Nous utiliserons par la suite les indices 1 et 2 pour caractériser les quantités appartenant respectivement aux systèmes 1 et 2. Les volumes V_1 et V_2, et les nombres de particules N_1 et N_2, restent constants si bien que seuls les échanges de chaleur sont possibles. Si l'interaction entre les deux systèmes est négligeable comparée à leurs énergies internes E_1 et E_2 (hypothèse thermodynamique qui est vraie pour les systèmes macroscopiques que nous considérons), la conservation de l'énergie s'écrit :

$$E_0 = E_1 + E_2 \tag{5}$$

Le nombre de micro-états accessibles au système total, pour une partition particulière de E_0 entre les deux sous-systèmes, est donné par :

$$\Omega(E_0, E_1) = \Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E_2) = \Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E_0 - E_1) \tag{6}$$

où $\Omega_i(E_i)$ est le nombre de micro-états accessibles au sous-système i d'énergie E_i (Nous avons posé $\Omega(E_i, V_i, N_i) = \Omega(E_i)$ car V_i et N_i restent constants). Dans l'expression (6), nous avons le produit $\Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E_2)$ car chacun des micro-états d'un des deux sous-systèmes peut être associé à tous les micro-états accessibles à l'autre sous-système. Par suite de la conservation de l'énergie (équation 5), E_1 et E_2 ne sont pas des variables indépendantes et Ω ne dépend que de E_1, par exemple. Il ne faut pas confondre la quantité $\Omega(E_0, E_1)$ et $\Omega_T(E_0)$. Cette dernière quantité est le nombre total de micro-états accessibles au système total d'énergie E_0, alors que $\Omega(E_0, E_1)$ est le nombre de micro-états accessibles au système total pour une énergie du système 1 égale à E_1. Ces deux quantités sont reliées par l'équation :

$$\Omega_T(E_0) = \sum_{E_1} \Omega(E_0, E_1) \tag{7}$$

où la somme porte sur toutes les partitions possibles de E_0 entre les deux sous-systèmes 1 et 2. La probabilité $\mathcal{P}(E_1)$ pour que l'énergie du sous-système soit égale à E_1 est donnée par :

$$\mathcal{P}(E_1) = \frac{\Omega(E_0, E_1)}{\Omega_T(E_0)} \tag{8}$$

Supposons que le système 1 ait initialement l'énergie E_1^0 et le système 2 l'énergie $E_2^0 = E_0 - E_1^0$. Les deux systèmes échangent de la chaleur à travers la paroi diatherme. Compte tenu des résultats du chapitre 3, cet échange se fait jusqu'à ce que le nombre de micro-états, $\Omega(E_0, E_1)$, soit maximum. La recherche du maximum de $\Omega(E_0, E_1)$ est équivalente à la recherche du maximum de $\operatorname{Log}\Omega(E_0, E_1)$, c'est à dire de :

$$\operatorname{Log}\Omega(E_0, E_1) = \operatorname{Log}\Omega_1(E_1) + \operatorname{Log}\Omega_2(E_0 - E_1) \tag{9}$$

En multipliant l'expression précédente par la constante de Boltzmann, k, et en utilisant l'équation (1), l'expression (9) devient :

$$S(E_0, E_1) = S_1(E_1) + S_2(E_0 - E_1) \tag{10}$$

L'entropie du système total (avec contrainte sur E_1), est égale à la somme des entropies de chacun des sous-systèmes qui le composent. L'entropie est donc une grandeur extensive et nous retrouvons là un résultat de la thermodynamique. La recherche du maximum de $\Omega(E_0, E_1)$ se ramène donc à celle du maximum de l'entropie $S(E_0, E_1)$.

Remarque. La probabilité pour que l'énergie du système 1 soit E_1 est donnée par l'équation (8), *i.e.* :

$$\mathcal{P}(E_1) = \frac{\Omega(E_0, E_1)}{\Omega_T(E_0)} = \frac{\Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E_0 - E_1)}{\Omega_T(E_0)} \tag{11}$$

Notons que $\Omega_T(E_0)$ est une constante puisque E_0 est constant. L'état d'équilibre est obtenu lorsque $\Omega(E_0, E_1)$ est maximum. Cela correspond au cas où $\mathcal{P}(E_1)$ est maximum.

L'extremum de $S(E_0, E_1)$ est donné par l'équation :

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2}\frac{dE_2}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0 \qquad (12)$$

car $\frac{dE_2}{dE_1} = -1$ à cause de (5). On peut montrer, et nous l'admettrons, que cet extremum est un maximum. L'équilibre thermique est atteint lorsque :

$$\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2} \qquad (13)$$

On définit la température absolue T d'un système d'énergie interne E et d'entropie S par la relation :

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} \qquad (14)$$

L'équilibre thermique est obtenu lorsque l'équation (13) est satisfaite ce qui se traduit par :

$$\boxed{T_1 = T_2} \qquad (15)$$

Lorsque l'équilibre thermique est atteint, il y a égalité des températures : on obtient ainsi le même résultat qu'en thermodynamique.

Nous avons supposé que V_1 et N_1 étaient constants au cours du processus d'échange d'énergie thermique. Comme S est une fonction de E, V et N, la température absolue est définie plus précisément par l'équation suivante :

$$\boxed{\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}} \qquad (16)$$

Par la suite, nous utiliserons souvent le paramètre β pour désigner :

$$\beta = \frac{1}{kT} \qquad (17)$$

Il est lié aux nombres d'états qui sont accessibles au système par :

$$\beta = \left(\frac{\partial \operatorname{Log} \Omega}{\partial E}\right)_{V,N} \qquad (18)$$

> ***Remarque.*** Considérons une transformation quasistatique infinitésimale où le volume et le nombre de particules de chacun des systèmes 1 et 2 restent constants. Puisqu'il n'y a pas d'échange de travail, la variation d'énergie interne ΔE_1 du système 1 est égale à la quantité de chaleur échangée, Q_1. La transformation étant infinitésimale, T_1 reste constant. En appliquant l'équation (14) nous obtenons $\Delta S_1 = \frac{\Delta E_1}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1}$

Nous avons calculé la condition d'équilibre thermique de deux systèmes mis en contact par l'intermédiaire d'une paroi diatherme fixe. Il faut maintenant savoir dans quel sens

se fera le transfert d'énergie. Au cours de la transformation conduisant vers l'équilibre thermique, l'entropie S du système total ne peut que croître car celui-ci est *isolé*. Donc :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1}\frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2}\frac{dE_2}{dt} > 0 \tag{19}$$

comme $E_0 = E_1 + E_2$ nous avons $\frac{dE_1}{dt} = -\frac{dE_2}{dt}$. Ce qui conduit à :

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2}\right)\frac{dE_1}{dt} > 0 \quad \Longrightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\frac{dE_1}{dt} > 0 \tag{20}$$

Si $T_2 > T_1$, l'équation (20) implique $\frac{dE_1}{dt} > 0$. L'énergie passe du second système vers le premier. En d'autres termes, la chaleur passe du corps chaud vers le corps froid et non en sens inverse. Nous retrouvons par conséquent le second principe de la thermodynamique.

L'étude de l'équilibre thermique nous a permis d'obtenir l'équation (15). Comme tous les micro-états sont équiprobables, il existe des micro-états correspondant à une répartition différente de l'énergie entre les deux systèmes. Pour des corps macroscopiques, ces micro-états sont très improbables car ils sont dominés par le nombre de ceux qui correspondent à la condition $T_1 = T_2$. La quantité $\Omega(E_0, E_1)$, donnée par l'équation (6), est le produit d'une fonction de E_1 fortement croissante $\Omega_1(E_0, E_1)$, par une fonction fortement décroissante $\Omega_2(E_0, E_0 - E_1)$. Le résultat est une fonction qui est fortement piquée à $\tilde{E}_1$, la valeur la plus probable de l'énergie interne du système 1. Les fluctuations relatives de E_1 autour de $\tilde{E}_1$ sont extrêmement faibles, de l'ordre de $1/\sqrt{N_1}$.

4.2 ÉQUILIBRE THERMIQUE ET MÉCANIQUE

Supposons à présent que la paroi séparant les systèmes 1 et 2 soit diatherme, mobile sans frottements, et imperméable aux particules. Les échanges de travail et de chaleur sont alors possibles entre les deux systèmes. Les conditions d'équilibre sont obtenues en utilisant des raisonnements analogues à ceux de la section précédente. Nous allons brièvement les décrire.

À l'équilibre $\Omega(E_0, E_1, V_1, N_1)$ (ou $S(E_0, E_1, V_1, N_1)$) doit être maximum. L'énergie E_0, le volume V_0 et le nombre de particules N_0 du système total sont des quantités qui restent constantes et l'on a :

$$E_0 = E_1 + E_2 \quad , \quad V_0 = V_1 + V_2 \quad , \quad N_0 = N_1 + N_2 \tag{21}$$

Comme la paroi séparant les systèmes 1 et 2 est imperméable aux particules, N_1 et N_2 sont constants. L'extremum de la fonction $S(E_0, E_1, V_1, N_1)$ doit satisfaire aux conditions :

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial S}{\partial V_1} = 0 \tag{22}$$

ainsi qu'aux équations (21). Comme :

$$S(E_0, E_1, V_1, N_1) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2) \tag{23}$$

Cela conduit à :

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{V_1,N_1} dE_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{V_2,N_2} dE_2 = 0 \quad (24)$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E_1,N_1} dV_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E_2,N_2} dV_2 = 0 \quad (25)$$

Les contraintes (21) conduisent aux égalités suivantes :

$$dE_1 = -dE_2 \;\; , \;\; dV_1 = -dV_2 \;\; , \;\; dN_1 = -dN_2 = 0 \quad (26)$$

Cet extremum est un maximum et les conditions d'équilibre thermodynamique des systèmes 1 et 2 s'écrivent :

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{V_1,N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{V_2,N_2} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E_1,N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E_2,N_2} \quad (27)$$

De la même manière que nous avons introduit la température absolue par l'équation (16), nous introduisons la pression P par la relation :

$$\boxed{\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}} \quad (28)$$

Les conditions d'équilibre se traduisent alors par :

$$\boxed{T_1 = T_2 \quad \text{et} \quad P_1 = P_2} \quad (29)$$

À l'équilibre thermodynamique, la température et la pression des deux systèmes sont égales. Ces conditions sont en accord avec les lois de la thermodynamique.

4.3 PRESSION

En utilisant l'équation (16) nous pouvons écrire l'équation (28) comme :

$$P = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}} \quad (30)$$

Comme (*cf.* exercice 3) :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} \quad (31)$$

on retrouve :

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} \quad (32)$$

La dérivée partielle de l'énergie par rapport au volume, à *entropie et nombre de particules constants* (processus adiabatique réversible), est égale à la pression. Afin de préciser le sens de l'équation (32) en physique statistique, considérons un gaz parfait enfermé dans un cylindre fermé par un piston de surface $\mathcal{A}$ (figure 2 du chapitre 1). Supposons

que le cylindre et le piston aient des parois adiabatiques. À l'instant initial le gaz est dans un micro-état particulier i d'énergie $E = \varepsilon_i$. Nous avons vu au chapitre 2, dans le cas d'une boîte cubique, que l'énergie d'un micro-état dépend du volume occupé par le gaz : $\varepsilon_i = \varepsilon_i(V)$. Par un déplacement infinitésimal dx positif du piston, on augmente le volume V du système d'une quantité dV. Les conditions du mouvement sont choisies de telle façon que la transformation soit adiabatique réversible. Dans ce cas, le système reste dans le même micro-état i (cela signifie en particulier que la fonction d'onde décrivant le gaz garde les mêmes nombres quantiques et, par conséquent, le même nombre de noeuds). La variation dV étant infinitésimale, l'énergie du micro-état i devient :

$$\varepsilon_i(V + dV) = \varepsilon_i(V) + \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V}\right)_{S,N} dV \tag{33}$$

Comme, par hypothèse, la transformation est adiabatique réversible, l'entropie est constante, et la dérivée partielle intervenant dans (33) est prise à S constant. Soit P_i la pression qu'il faut appliquer à droite du piston pour que cette transformation puisse être réalisée dans les conditions voulues. La variation d'énergie interne du gaz vaut :

$$\Delta E = E(V + dV) - E(V) = \varepsilon_i(V + dV) - \varepsilon_i(V) = \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V}\right)_{S,N} dV \tag{34}$$

Elle est égale au travail fourni par le piston , $W = -P_i : \mathcal{A} : dx = -P_i : dV = \Delta E$, qui est négatif selon les conventions adoptées en thermodynamique. Donc :

$$P_i = -\left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V}\right)_{S,N} \tag{35}$$

L'équation ci-dessus est relative à un micro-état particulier du système à N particules. Pour obtenir les grandeurs thermodynamiques, il faut faire la moyenne des quantités associées à un micro-état particulier sur un ensemble de systèmes équivalents au niveau macroscopique. Ainsi, si $\mathcal{P}_i$ est la probabilité d'obtenir le micro-état i, l'énergie moyenne prise sur un ensemble $\{\mathcal{M}\}$ de systèmes vaut :

$$<\varepsilon_i>= \sum_{\{\mathcal{M}\}} \mathcal{P}_i\, \varepsilon_i =<E> \tag{36}$$

Nous retrouvons l'énergie interne au sens thermodynamique. Comme le système est macroscopique, les fluctuations de E autour de la valeur moyenne $<E>$ sont négligeables. C'est pourquoi nous confondrons, par commodité, E et $<E>$. De même, la pression thermodynamique est définie par :

$$<P>= P =<P_i>= \sum_{\{\mathcal{M}\}} \mathcal{P}_i\, P_i \tag{37}$$

Par différentiation de (36) on obtient :

$$dE = \sum_{\{\mathcal{M}\}} (d\mathcal{P}_i\, \varepsilon_i + \mathcal{P}_i\, d\varepsilon_i) = \sum_{\{\mathcal{M}\}} \mathcal{P}_i\, d\varepsilon_i \tag{38}$$

car la transformation est adiabatique et la probabilité d'être dans un micro-état donné reste constante ($d\mathcal{P}_i = 0$). Puisque S est constante, l'équation (35) donne : $d\varepsilon_i = -P_i\, dV$. Donc :

$$dE = -\sum_{\{\mathcal{M}\}} \mathcal{P}_i P_i\, dV = -<P>\ dV = -P\, dV \tag{39}$$

et nous retrouvons la relation thermodynamique habituelle pour une transformation adiabatique réversible.

4.4 ÉCHANGE DE CHALEUR, DE TRAVAIL ET DE PARTICULES

Nous allons à présent considérer le cas le plus général où la paroi séparant les systèmes 1 et 2 est diatherme, mobile et perméable aux particules que nous supposons être du même type. L'état d'équilibre est obtenu lorsque $S(E_0, E_1, V_1, N_1)$ est maximum compte tenu des contraintes imposées par les équations (21). Ce maximum doit satisfaire aux équations suivantes :

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = 0 \quad , \quad \frac{\partial S}{\partial V_1} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial S}{\partial N_1} = 0 \tag{40}$$

ce qui conduit, en utilisant l'expression (23), à :

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{V_1,N_1} dE_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{V_2,N_2} dE_2 \quad = \quad 0 \tag{41}$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E_1,N_1} dV_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E_2,N_2} dV_2 \quad = \quad 0 \tag{42}$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{E_1,V_1} dN_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{E_2,V_2} dN_2 \quad = \quad 0 \tag{43}$$

La température et la pression sont définies par les équations (16) et (28). De façon analogue, on introduit le potentiel chimique μ par :

$$\boxed{-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}} \tag{44}$$

Les conditions d'équilibre s'écrivent alors : $T_1 = T_2$, $\dfrac{P_1}{T_1} = \dfrac{P_2}{T_2}$ et $\dfrac{\mu_1}{T_1} = \dfrac{\mu_2}{T_2}$, soit :

$$\boxed{T_1 = T_2 \quad , \quad P_1 = P_2 \quad \text{et} \quad \mu_1 = \mu_2} \tag{45}$$

À l'équilibre, la température, la pression et le potentiel chimique des deux systèmes sont égaux. Les quantités T, P et μ sont des variables intensives. Elles sont conjuguées des variables extensives S, V et N, respectivement. En effet, exprimons T, P et μ à partir de l'énergie interne E en utilisant les propriétés des dérivées partielles décrites dans

l'annexe A1. À partir de l'équation (16) on obtient :

$$\boxed{T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N}} \tag{46}$$

La pression est donnée par l'équation (32) et on peut montrer (voir exercice 3) que μ s'exprime sous la forme :

$$\boxed{\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}} \tag{47}$$

Les équations (32, 46, 47) nous permettent de retrouver l'expression différentielle dE de l'énergie interne. En effet, écrivons que $E = E(S, V, N)$ est une différentielle totale :

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} dN \tag{48}$$

et remplaçons les dérivées partielles de E par leur expression, nous obtenons :

$$\boxed{dE = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN} \tag{49}$$

La différentielle de l'énergie interne est la somme de termes qui sont le produit d'une fonction intensive (T, P ou μ), par la différentielle de la fonction extensive conjuguée (S, V ou N).

EXERCICES

1. On considère un système fermé composé de deux boîtes cubiques identiques de côté L qui sont accolées. Le système total est entouré d'une paroi adiabatique.

1- À l'instant $t = 0$ chaque boîte contient deux particules discernables mais leur énergie est différente. E_I vaut $12\varepsilon_0$ alors que E_{II} vaut $18\varepsilon_0$. Calculer le nombre de micro-états accessibles au système I, au système II, et au système total.

2- La paroi qui sépare les systèmes I et II est diatherme et permet des échanges de chaleur. Le système total n'étant plus en équilibre, il va évoluer vers un état d'équilibre : quelle quantité va être conservée dans la transformation ? Quels sont les micro-états accessibles au système et combien y-en a-t-il ? Dans quel sens le nombre de micro-états a-t-il varié et de combien ?

3- On suppose que le système total a atteint l'état d'équilibre. Quelle est la probabilité pour obtenir un micro-état donné ? Quelle est la probabilité pour que le système I ait l'énergie $6\varepsilon_0$, $9\varepsilon_0$ et $15\varepsilon_0$? Tracer la distribution en énergie des états de I. Calculer l'énergie moyenne du système I à l'équilibre, ainsi que celle de II. Donner leur énergie la plus probable. Quelle est l'énergie perdue en moyenne par I ?

2. Reprendre l'exercice 5 du chapitre 2 et ajouter la question suivante : Sur l'axe Ox, on constitue un second système identique au premier, composé de trois particules discernables se déplaçant entre deux murs réfléchissants situés en $x = L$ et $x = 2L$. Le mur commun aux deux segments, en $x = L$, est perméable aux échanges d'énergie. L'ensemble formé par les deux systèmes constitue un système isolé.

1- À l'instant initial où les deux systèmes sont mis en contact, l'énergie du système I (de 0 à L) est $E_I = 27\varepsilon_0$, alors que l'énergie du système II (de L à $2L$) est $E_{II} = 38\varepsilon_0$. Quelles sont les configurations et le nombre de micro-états accessibles au système II ? Calculer dans ce cas le nombre de micro-états accessibles au système total.

2- On laisse les deux systèmes échanger de l'énergie et évoluer vers l'équilibre. Quelles sont les valeurs possibles de l'énergie de chacun des deux systèmes à l'équilibre ? À combien de micro-états chaque partition (E_I, E_{II}) correspond-t-elle ? Combien de micro-états sont-ils accessibles au système total et dans quel sens l'entropie du système a-t-elle varié ? Calculer l'énergie la plus probable du système I et tracer la distribution de probabilité associée à l'énergie. Quelles partitions (E_I, E_{II}) seraient encore valables si les deux particules étaient des fermions de spin $\frac{1}{2}$?

3. 1- On définit le jacobien $\dfrac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)}$ par $\dfrac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} = \begin{vmatrix} \dfrac{\partial f}{\partial x} & \dfrac{\partial f}{\partial y} \\ \dfrac{\partial g}{\partial x} & \dfrac{\partial g}{\partial y} \end{vmatrix}$, où f et g sont deux fonctions de x et y. Vérifier que :

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(g,f)}{\partial(x,y)} \quad , \quad \frac{\partial(f,y)}{\partial(x,y)} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \quad \text{et} \quad \frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)}\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}$$

2- En utilisant les équations (44, 46) et les résultats précédents, montrer que l'on peut obtenir l'expression (47).

3- En utilisant l'annexe A1 et les résultats de la première question vérifier l'équation (31).

4- Refaire la question 2 sans utiliser la méthode des jacobiens.

Chapitre 5

L'ensemble microcanonique

La compréhension d'un système isolé en termes de ses constituants microscopiques est un des problèmes importants qui peut être traité par les méthodes de la physique statistique. Dans ce chapitre, nous allons introduire notre premier ensemble au sens de la mécanique statistique : l'*ensemble microcanonique*.

5.1 L'ENSEMBLE MICROCANONIQUE

L'énergie d'un système isolé du monde extérieur (par des parois adiabatiques fixes et imperméables, par exemple) est constante. Comme nous l'avons fait remarquer dans la section 2.1.3, il est, dans la pratique, impossible de fixer exactement la valeur de l'énergie et celle-ci est définie à une valeur $\delta E \ll E$ près. Cette incertitude a deux origines, l'une de nature purement expérimentale, l'autre de nature quantique. Cette dernière est liée à la durée limitée pendant laquelle on observe le système. Pour fixer les idées, nous définirons cette incertitude de manière à ce que l'énergie du système soit comprise entre E_0 et $E_0 + \delta E$. Les micro-états qui sont accessibles au système sont ceux pour lesquels l'énergie totale E appartient à l'intervalle :

$$E_0 \leqslant E \leqslant E_0 + \delta E \qquad (\delta E \ll E_0) \tag{1}$$

Au lieu de considérer un seul système dont on suit l'évolution au cours du temps, on considère un *ensemble*, *i.e.* une collection de systèmes qui sont la réplique du système initial au sens macroscopique (cela signifie qu'il n'est pas possible de les distinguer lorsque l'on effectue des mesures sur les grandeurs macroscopiques). Chaque système de cette collection est dans un micro-état particulier qui satisfait à la condition (1). Tous les

micro-états sont équiprobables puisqu'il y a équilibre statistique. Une collection de systèmes définis en ces termes s'appelle un *ensemble microcanonique*. Si Ω est le nombre de micro-états accessibles, la probabilité de trouver un système particulier de cet ensemble dans un micro-état donné est égale à $\frac{1}{\Omega}$. Dans tous les problèmes de physique statistique où l'on s'intéresse à un système isolé on doit, en principe, utiliser l'ensemble microcanonique. Comme son utilisation est complexe, on emploie souvent des approximations, *i.e.* d'autres ensembles, qui permettent d'obtenir, pour les systèmes constitués d'un grand nombre de particules, des résultats pratiquement identiques tout en nécessitant bien moins d'efforts (*cf.* chapitres 6-9). Nous avons déjà implicitement utilisé la notion d'ensemble microcanonique dans les deux chapitres précédents.

5.2 L'ENTROPIE

Soit Ω le nombre de micro-états accessibles à un système dont l'énergie est comprise entre E et $E + \delta E$. L'entropie est donnée par l'équation (3) du chapitre 3 :

$$\boxed{S = k \operatorname{Log} \Omega} \tag{2}$$

Il est intéressant d'introduire, $\Phi(E)$, le nombre de micro-états dont l'énergie est inférieure à E. C'est une fonction qui croît extrêmement rapidement. Sauf pour les états de diffusion, nous savons que le spectre en énergie d'un système est discret. Pour un système macroscopique, la différence d'énergie entre deux niveaux, ΔE, est très faible, soit :

$$\Delta E \ll \delta E \ll E \tag{3}$$

On peut donc, avec une bonne approximation, considérer que l'énergie E est une variable continue et, par suite, que $\Phi(E)$ est une fonction continue. Ceci nous permet de définir $\omega(E)$, la densité de micro-états par unité d'énergie à l'énergie E, par la relation :

$$\omega(E) = \frac{d\Phi(E)}{dE} \tag{4}$$

Si l'on représente $\omega(E)$ en fonction de E on a, en général, une fonction fortement croissante (figure 1). La quantité $\Phi(E)$ représente la surface comprise entre la courbe $\omega(E)$ et l'axe des abscisses, entre 0 et E :

$$\Phi(E) = \int_0^E \omega(u)\, du \tag{5}$$

Le nombre de micro-états $\Omega(E)$ accessibles au système dont l'énergie est comprise entre E et $E + \delta E$ est égal, puisque $\delta E \ll E$, à la densité de micro-états multipliée par δE :

$$\Omega(E) = \omega(E)\, \delta E \tag{6}$$

Par suite, l'entropie peut s'écrire :

$$S = k \operatorname{Log} \Omega(E) = k \operatorname{Log} \, [\omega(E)\, \delta E] \tag{7}$$

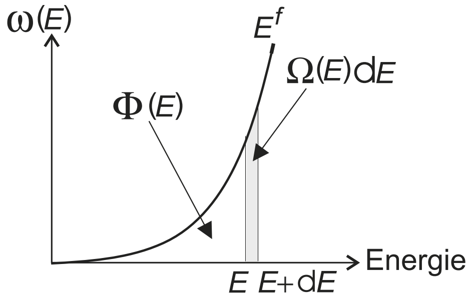


Figure 5.1

L'expression ci-dessus contient la quantité δE qui est fort mal connue. Néanmoins, dans la mesure où $\delta E \ll E$, ceci n'a que peu d'importance et S est pratiquement indépendante du choix de δE. En effet, si f est le nombre de degrés de liberté du système, l'énergie moyenne par degré de liberté, ε, est définie par :

$$\varepsilon = \frac{E}{f} \tag{8}$$

On peut écrire l'équation (7) comme :

$$S = k\left\{ \text{Log}\,[\omega(E)\,\varepsilon] + \text{Log}\left(\frac{\delta E}{\varepsilon}\right)\right\} \tag{9}$$

Tout comme la quantité $\Omega(E)$, $\omega(E)\varepsilon \propto E^f$ (équation 10, chapitre 2). Par conséquent, le premier terme est de l'ordre de f alors que le second, en supposant que δE soit égal à E, n'est tout au plus que de l'ordre de $\text{Log} f$. Si $f \approx 10^{24}$, on voit que le terme $\text{Log}\,\omega(E)$ est bien supérieur au second qui est tout au plus égal à $\text{Log} f \approx 55$.

Remarques.

- L'équation (10) du chapitre 2, que nous avons utilisée ci-dessus, doit être prise comme un ordre de grandeur très grossier des quantités $\Phi(E)$, $\Omega(E)$ ou $\omega(E)$. Elle signifie seulement que ces grandeurs augmentent très fortement avec le nombre de degrés de liberté du système et qu'elles deviennent extrêmement grandes. En aucun cas il ne faut l'utiliser pour en tirer des conclusions quantitatives. Par exemple, nous verrons plus loin que pour un gaz parfait classique constitué de N particules, on a : $\Phi(E) \propto E^{3N/2} = E^{f/2}$ (équation 38).
- Pour les systèmes macroscopiques dit normaux (nous en donnerons une définition plus précise dans la section 5.6) on peut même écrire que l'entropie est pratiquement donnée par l'expression :

$$S = k\,\text{Log}\,\Phi(E) \tag{10}$$

où $\Phi(E)$ est le nombre de micro-états dont l'énergie est inférieure ou égale à E. Nous verrons, dans le cas d'un gaz parfait, que cette approximation est excellente.

5.3 RELATION AVEC LA THÉORIE DE L'INFORMATION

On peut aussi obtenir l'ensemble microcanonique à partir du principe d'information minimum. Nous en avons déjà fait, sans le savoir, la démonstration dans la section 3.3.2. Reprenons brièvement ce point. Appelons Ω le nombre de micro-états accessibles à un système dont l'énergie est comprise entre E_0 et $E_0 + \delta E$. Soit $\mathcal{P}_i$ la probabilité d'obtenir un système de l'ensemble microcanonique dans le micro-état i. L'information est minimum lorsque l'entropie d'information :

$$S = -\sum_{i=1}^{\Omega} \mathcal{P}_i \operatorname{Log} \mathcal{P}_i \tag{11}$$

est maximum, avec la condition de normalisation : $\sum_{i=1}^{\Omega} \mathcal{P}_i = 1$ Ce problème de recherche de maximum avec contrainte est résolu exactement de la même manière que dans la section 3.3.2, en utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Nous n'en ferons pas à nouveau la démonstration mais nous conseillons au lecteur de le faire à titre d'exercice. On trouve :

$$\boxed{\mathcal{P}_i = \frac{1}{\Omega}} \tag{12}$$

c'est à dire équiprobabilité des micro-états. Le principe d'information minimum est donc équivalent au premier postulat. Nous allons maintenant appliquer l'ensemble microcanonique à quelques exemples simples.

5.4 LE GAZ PARFAIT CLASSIQUE

Considérons N particules sans interaction contenues dans un volume V. Si la température n'est pas trop proche du zéro absolu, ce gaz a un comportement classique et on peut utiliser la physique statistique classique pour décrire ses propriétés. L'espace de phase associé a $6N$ dimensions. L'énergie interne du gaz est exclusivement sous forme cinétique car, par hypothèse, il n'y a pas d'interaction entre les particules. Elle vaut :

$$E = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \tag{13}$$

où m est la masse des particules du gaz et $\mathbf{p}_i$ l'impulsion de la particule i. Nous supposerons que le gaz est monoatomique et que les particules ont un spin nul. Le nombre Ω de micro-états accessibles au système, dont l'énergie est comprise entre E_0 et $E_0 + \delta E$, est égal au volume $\mathcal{V}$ *de l'espace de phase* auquel il peut avoir accès, divisé par le volume de la cellule élémentaire qui vaut h^{3N} (équation 20, chapitre 2) :

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int_{\mathcal{V}} d^{3N}q \, d^{3N}p \tag{14}$$

L'intégrale est de dimensions $6N$. Parmi celles-ci, $3N$ dimensions se rapportent aux coordonnées $\mathbf{q}_i$ et $3N$ aux impulsions $\mathbf{p}_i$. Les particules sont confinées dans le volume V et

leur énergie totale est comprise entre E_0 et $E_0 + \delta E$. Les éléments de volume différentiels $d^{3N}q$ et $d^{3N}p$ sont associés aux coordonnées et aux impulsions, respectivement. En coordonnées cartésiennes on a :

$$d^{3N}q\, d^{3N}p = \prod_{i=1}^{N} dq_{ix}\, dq_{iy}\, dq_{iz} \prod_{i=1}^{N} dp_{ix}\, dp_{iy}\, dp_{iz} \tag{15}$$

Pour obtenir Ω, nous allons d'abord évaluer $\Phi(E_0)$, le nombre de micro-états dont l'énergie est inférieure à E_0. Cette quantité est obtenue par l'intégration suivante :

$$\Phi(E_0) = \frac{1}{h^{3N}} \int \ldots \int_{\mathcal{V},E<E_0} d^{3N}q\, d^{3N}p = \frac{1}{h^{3N}} \int_V \ldots \int d^{3N}q \int_{E<E_0} \ldots \int d^{3N}p \tag{16}$$

L'intégration sur le volume est immédiate :

$$\int_V \ldots \int d^{3N}q = \prod_{i=1}^{N} \iiint_V d^3q_i = V^N \tag{17}$$

puisque l'intégrale 3N-uple portant sur les coordonnées peut s'écrire comme le produit de N intégrales triples portant sur les coordonnées de chaque particule :

$$\iiint_V d^3q_i = \iiint_V dq_{ix}\, dq_{iy}\, dq_{iz} = V \tag{18}$$

Il nous reste à évaluer l'intégrale $3N$-uple portant sur les impulsions :

$$\int \ldots \int_{E<E_0} d^{3N}p \tag{19}$$

le volume d'intégration correspond à la condition :

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \leqslant E_0 \tag{20}$$

Or :

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = E_0 \tag{21}$$

représente l'équation d'une sphère de rayon $R = \sqrt{2mE_0}$ dans l'espace à $3N$ dimensions où les impulsions jouent le rôle des coordonnées. Notre problème se ramène donc à calculer le volume V d'une sphère de rayon R dans un espace à $3N$ dimensions. Dans l'espace ordinaire à 3 dimensions, nous connaissons le résultat : c'est $\frac{4}{3}\pi R^3$. Pour évaluer V, simplifions nos notations et supposons que l'espace de dimension $n = 3N$ soit repéré par un système de coordonnées cartésiennes $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ dont l'origine coïncide avec le centre de la sphère de rayon R. Un point de cet espace est repéré par le vecteur $\mathbf{r}$ de composantes $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$. L'élément de volume élémentaire $d\mathbf{r}$ vaut :

$$d\mathbf{r} = \prod_{i=1}^{n} dx_i \tag{22}$$

Si l'équation de la sphère s'écrit :

$$\sum_{i=1}^{n} x_i^2 = R^2 \quad \text{son volume est} \quad \mathsf{V} = \int \dots \int_{\sum_{i=1}^{n} x_i^2 \leqslant R^2} d\mathbf{r} \tag{23}$$

Il est proportionnel à R^n, soit :

$$\mathsf{V} = C_n R^n \qquad (\text{si } n = 3,\ C_n = \tfrac{4}{3}\pi) \tag{24}$$

L'élément de volume $d\mathsf{V}$, correspondant au volume compris entre les sphères de rayon R et $R + dR$, vaut :

$$d\mathsf{V} = \mathsf{S}(R)dR = nC_n R^{n-1} dR \tag{25}$$

où $\mathsf{S}(R)$ est la surface de la sphère (si $n = 3$, $\mathsf{S} = 4\pi R^2$). Pour évaluer C_n nous allons utiliser une astuce basée sur la formule :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2)dx = \sqrt{\pi} \tag{26}$$

qui est la généralisation, à n dimensions, de celle utilisée dans l'annexe A3.3 pour évaluer l'intégrale (26). Le produit de n intégrales de ce type peut s'écrire comme :

$$\prod_{i=1}^{n} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x_i^2)\, dx_i \right) = \int_{x_1=-\infty}^{x_1=+\infty} \dots \int_{x_n=-\infty}^{x_n=+\infty} \exp(-\sum_{i=1}^{n} x_i^2) \prod_{i=1}^{n} dx_i = \pi^{n/2} \tag{27}$$

Cette intégrale est exprimée en coordonnées cartésiennes. En coordonnées sphériques, on a :

$$\sum_{i=1}^{n} x_i^2 = R^2 \quad \text{et} \quad d\mathbf{r} = \prod_{i=1}^{n} dx_i = d\mathsf{V} \tag{28}$$

(à trois dimensions $d\mathbf{r} = dx\,dy\,dz$ et $d\mathsf{V} = 4\pi R^2 dR$). L'intégrale à n dimensions se ramène alors à une intégrale à une dimension sur la variable dR :

$$\pi^{n/2} = \int_0^{\infty} \exp(-R^2) nC_n\, R^{n-1} dR \tag{29}$$

effectuons le changement de variable :

$$y = R^2 \quad \text{soit} \quad dy = 2R\,dR \tag{30}$$

il vient :

$$\pi^{n/2} = \frac{n}{2} C_n \int_0^{\infty} y^{n/2-1} \exp(-y)dy \tag{31}$$

Dans l'annexe A3.2 nous montrons que cette intégrale est la généralisation de la notion de factorielle au cas d'une variable α non entière :

$$\int_0^{\infty} y^{\alpha} \exp(-y)dy = \Gamma(\alpha + 1) = (\alpha)! \tag{32}$$

avec, en particulier, $0! = 1$ et $\left(-\frac{1}{2}\right)! = \sqrt{\pi}$. Ces expressions permettent d'évaluer les factorielles de nombres entiers ou demi-entiers positifs, ce qui nous intéresse précisément ici. En utilisant (31–32), l'équation (27) s'écrit :

$$\pi^{n/2} = \frac{n}{2} C_n \left(\frac{n}{2} - 1\right)! \tag{33}$$

soit :

$$C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2}\right)!} \tag{34}$$

d'où :

$$\mathsf{V} = \frac{\pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2}\right)!} R^n \quad \text{et} \quad \mathsf{S} = \frac{2\pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2} - 1\right)!} R^{n-1} \tag{35}$$

Vérifions que nous trouvons les résultats connus à 3 dimensions :

$$\left(\frac{3}{2}\right)! = \frac{3}{2}\left(\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{1}{2}\right)! = \frac{3}{4}\sqrt{\pi} \text{ et } \left(\frac{1}{2}\right)! = \left(\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{1}{2}\right)! = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$$

d'où : $\mathsf{V} = \frac{4}{3}\pi R^3$ et $\mathsf{S} = 4\pi R^2$.

Revenons à présent au problème initial. Les résultats précédents et l'équation (17) donnent pour $\Phi(E_0)$ (équation 16) :

$$\Phi(E_0) = \frac{V^N}{h^{3N}} C_{3N} R^{3N} \tag{36}$$

soit, puisque $R = \sqrt{2mE_0}$:

$$\Phi(E_0) = \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \frac{V^N}{h^{3N}} E_0^{3N/2} \tag{37}$$

Nous venons d'évaluer le nombre de micro-états classiques correspondant à N particules indépendantes dont l'énergie est inférieure à E_0. En mécanique classique, les particules sont discernables car si nous connaissons leurs positions et impulsions initiales, nous pouvons prédire la valeur de ces quantités à tout instant ultérieur. La réalité est néanmoins toute autre. En effet, la mécanique quantique, qui permet à l'heure actuelle la meilleure description du monde microscopique, dit qu'il n'est pas possible de mesurer simultanément la position et l'impulsion d'une particule. Par conséquent, toutes les particules du gaz (qui sont des bosons ou des fermions) sont indiscernables. Le résultat que nous venons de trouver ne tient pas compte de cette propriété et si nous l'utilisions tel quel, il conduirait parfois à des résultats erronés (voir section 5.5). Nous allons dès maintenant corriger cette erreur. De la même manière que nous avons introduit la constante h, pour évaluer le nombre de micro-états dans l'espace de phase classique et pour tenir compte de l'impossibilité de mesurer simultanément l'impulsion et la coordonnée d'une particule, nous allons prendre en compte l'indiscernabilité des particules à l'aide du raisonnement suivant : pour N particules il y a $N!$ permutations possibles correspondant à $N!$ configurations qui sont toutes identiques lorsque les particules sont indiscernables.

Par conséquent, nous obtenons un nombre de micro-états accessibles $N!$ fois trop grand. Il faut donc diviser le résultat donné par l'équation (37) par $N!$. Ce raisonnement très simple conduit à une approximation qui n'est valable que si la probabilité d'occuper un micro-état particulier est faible. Ceci est vrai pour un gaz parfait à la température ordinaire. Nous discuterons à nouveau ce point en détail dans le chapitre 7. Dans le cadre de cette approximation qui s'avère excellente, on obtient :

$$\Phi(E_0) = \frac{1}{N!}\frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}\frac{V^N}{h^{3N}}\,E_0^{3N/2} \tag{38}$$

Le facteur $\frac{1}{N!}$ et le terme $\frac{1}{h^{3N}}$ ne peuvent pas être obtenu par des considérations fondées uniquement sur la mécanique classique. Ces deux termes proviennent d'effets quantiques qui subsistent même lorsque les nombres quantiques qui permettent de décrire le système sont grands (limite dite semi-classique). L'équation (38) peut être réécrite en tenant compte de la définition (équation (2.7)) de l'espacement ε_0 des niveaux dans le calcul quantique des états d'énergie d'une boîte cubique :

$$\varepsilon_0 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}} \Longrightarrow \Phi(E_0) = \frac{1}{N!}\frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N}\left(\frac{3N}{2}\right)!}\left(\frac{E_0}{\varepsilon_0}\right)^{3N/2} \tag{39}$$

L'intérêt de cette transformation est d'exprimer $\Phi(E_0)$ uniquement en fonction de quantités sans dimension. La densité de micro-états à l'énergie E_0 vaut :

$$\begin{aligned} \omega(E_0) &= \left(\frac{d\Phi(E)}{dE}\right)_{E=E_0} = \frac{1}{N!}\frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N}\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}\left(\frac{E_0}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{3N}{2}-1}\frac{1}{\varepsilon_0} \\ &= \frac{1}{N!}\frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N}\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}\left(\frac{E_0}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{3N}{2}}\frac{1}{E_0} \end{aligned} \tag{40}$$

d'où :

$$\Omega = \omega(E_0)\,\delta E = \frac{1}{N!}\frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N}\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}\left(\frac{E_0}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{3N}{2}}\frac{\delta E}{E_0} \tag{41}$$

Compte tenu de (2), l'entropie vaut :

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= -\left(\operatorname{Log} N! - \operatorname{Log}\left(\frac{3N}{2}-1\right)!\right) + \frac{3N}{2}\operatorname{Log}\frac{\pi}{4} \\ &+ \frac{3N}{2}\operatorname{Log}\left(\frac{E_0}{\varepsilon_0}\right) + \operatorname{Log}\left(\frac{\delta E}{\varepsilon_0}\right) \end{aligned} \tag{42}$$

Nous savons, d'après la discussion de la section 2.1, que $E \gg \varepsilon_0$. De plus, comme N est très grand (de l'ordre de 10^{23} par exemple) $\frac{3N}{2} - 1 \approx \frac{3N}{2}$. D'autre part $\delta E \ll E_0$ si bien que $\operatorname{Log} \delta E/E_0$ est négligeable comparé aux autres termes. Nous aboutissons donc aux propriétés suivantes que nous avons déjà évoquées plus haut :

$$S = k\operatorname{Log}\Omega \simeq k\operatorname{Log}\omega(E_0) \simeq k\operatorname{Log}\Phi(E_0) \tag{43}$$

Remarques. 1- Il n'est même pas nécessaire, lorsque N est grand, d'avoir $\delta E \ll E_0$ pour que l'équation (43) soit satisfaite. Il suffirait même d'avoir $\frac{\delta E}{E_0} \simeq 1$ pour que cela soit vrai.
2- La substitution de Ω par $\omega(E)$ ou par $\Phi(E)$ dans l'expression de l'entropie peut être retenue par l'analogie très imagée suivante où l'on considère une orange dans un espace à n dimensions. Lorsque n est très grand, ce qui est le cas ici, le volume de la peau de l'orange est pratiquement égal au volume de l'orange entière.

Utilisons la formule de Stirling (annexe A3.1) pour évaluer le logarithme des factorielles. Nous obtenons après simplifications :

$$\begin{aligned}\frac{S}{k} = -N \operatorname{Log} N \quad &+ \quad N + \frac{3N}{2} \operatorname{Log}\left(\frac{\pi}{4}\right) - \frac{3N}{2} \operatorname{Log} \frac{3N}{2} \\ &+ \quad \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \operatorname{Log}\left(\frac{E_0}{\varepsilon_0}\right)\end{aligned} \tag{44}$$

soit, en remplaçant ε_0 par sa valeur (équation (2.7)) :

$$S = Nk \operatorname{Log}\left[V\left(\frac{4\pi m}{3h^2}\frac{E_0}{N}\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}Nk + k(-N \operatorname{Log} N + N) \tag{45}$$

Nous retrouvons le résultat de la thermodynamique, à savoir que S est une fonction de $E = E_0$, de V et de N : $S = S(E, V, N)$. Pour étudier quelle va être son influence sur les résultats, nous avons à dessein séparé le terme correspondant à $\operatorname{Log} N!$ (dans la parenthèses de droite) qui tient compte de l'indiscernabilité des particules. Par commodité, posons :

$$\alpha = k(-N \operatorname{Log} N + N) \tag{46}$$

alors :

$$S = Nk \operatorname{Log}\left(\frac{E_0}{N\varepsilon_0}\right)^{3/2} + Ns_0 + \alpha \tag{47}$$

où :

$$s_0 = \frac{3k}{2}\left(1 + \operatorname{Log}\frac{\pi}{4}\right) \tag{48}$$

L'énergie étant quelconque, nous la désignerons à présent par la variable E, sans indice. On peut, à partir de l'expression (47) et de l'équation 2.7, calculer explicitement l'énergie interne en fonction des variables S, V et N. On trouve :

$$E = E(S, V, N) = \frac{3h^2}{4\pi m}\frac{N}{V^{2/3}}\exp\left(\frac{2}{3}\frac{S}{Nk} - 1 - \frac{2\alpha}{3Nk}\right) = \frac{3h^2}{4\pi m}\frac{N^{5/3}}{V^{2/3}}\exp\left(\frac{2}{3}\frac{S}{Nk} - \frac{5}{3}\right) \tag{49}$$

La température du système est définie par :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} \quad \text{ou} \quad T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} \tag{50}$$

ce qui donne :

$$T = \frac{2E}{3Nk} \tag{51}$$

L'énergie interne peut donc s'écrire :

$$\boxed{E = \frac{3}{2}NkT} \tag{52}$$

L'énergie interne est donc une grandeur extensive (elle est proportionnelle à N). Pour N fixé, nous voyons qu'elle ne dépend que de la température : c'est la *loi de Joule* que nous avons vue en thermodynamique (*cf.* exercice 9, chapitre 1). En particulier, pour une mole de gaz :

$$E = \frac{3}{2}RT \tag{53}$$

car $N = \mathcal{N}$ et $\mathcal{N}k = R$, la constante des gaz parfaits. La capacité calorifique à volume constant de ce gaz monoatomique vaut :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}Nk \tag{54}$$

Pour une mole, nous retrouvons le résultat connu :

$$C_V = \frac{3}{2}R \tag{55}$$

Nous pouvons également calculer la pression du gaz :

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{2}{3}\frac{E}{V} = \frac{NkT}{V} \tag{56}$$

ce qui nous permet d'obtenir l'équation d'état d'un gaz parfait :

$$\boxed{PV = NkT} \tag{57}$$

ou, pour une mole :

$$PV = RT \tag{58}$$

L'énergie par particule, ε, est égale à :

$$\varepsilon = \frac{E}{N} = \frac{3}{2}kT \tag{59}$$

ce qui permet d'écrire :

$$S = Nk \operatorname{Log} V\varepsilon^{3/2} + Ns_0 + \alpha \tag{60}$$

Remarque. Il est important de noter que pour calculer P (équation 56), il faut utiliser l'équation (49), où E est exprimée en fonction des trois variables indépendantes S, V et N. Si l'on partait de l'équation (52), il faudrait exprimer T en fonction de S, V et N, car T est une variable dépendante. On obtiendrait bien sûr le même résultat pour P.

5.5 LE PARADOXE DE GIBBS

Considérons un récipient isolé du milieu extérieur divisé en deux parties, de volumes V_1 et V_2, séparées par une paroi. La première partie contient N_1 particules d'un gaz parfait monoatomique, la seconde en contient N_2 de *nature différente*. Nous supposons que les deux gaz sont à la même température. Retirons maintenant la paroi. Le volume accessible devient $V = V_1 + V_2$. Le changement d'entropie vaut :

$$\Delta S = S - (S_1 + S_2) \tag{61}$$

où S_1 et S_2 sont les entropies initiales des gaz contenus respectivement dans les récipients 1 et 2, et S est l'entropie du système final. En utilisant la relation (60) on obtient pour l'état initial :

$$S_1 = N_1 k \operatorname{Log} V_1\, \varepsilon^{3/2} + N_1 s_0 + \alpha(N_1) \tag{62}$$

$$S_2 = N_2 k \operatorname{Log} V_2\, \varepsilon^{3/2} + N_2 s_0 + \alpha(N_2) \tag{63}$$

Dans l'état final, les N particules occupent le volume V, d'où :

$$S = N_1 k \operatorname{Log} V\, \varepsilon^{3/2} + N_1 s_0 + \alpha(N_1) + N_2 k \operatorname{Log} V\, \varepsilon^{3/2} + N_2 s_0 + \alpha(N_2) \tag{64}$$

Nous avons supposé, pour simplifier, que la masse des deux types de particules étaient égales. En effet, même si ce n'était pas le cas, les conclusions seraient identiques. Aussi nous nous limiterons à ce cas particulier, le cas général pouvant être fait à titre d'exercice. Dans les expressions ci-dessus, notons que l'énergie par particule, ε, est constante, car elle ne dépend que de la température qui est elle-même constante. La fonction α dépend du nombre de particules $\alpha = \alpha(N) = k(-N \operatorname{Log} N + N)$. Après simplification, on trouve que la variation d'entropie, appelée *entropie de mélange*, vaut :

$$\Delta S = N_1 k \operatorname{Log} \frac{V}{V_1} + N_2 k \operatorname{Log} \frac{V}{V_2} > 0 \tag{65}$$

Elle est positive car la transformation est irréversible. Notons que la présence du facteur α, lié à l'indiscernabilité des particules, ne joue ici aucun rôle. En effet, la variation de ce facteur entre l'état initial et l'état final, est nulle. Reprenons l'expérience décrite ci-dessus en supposant maintenant que les deux compartiments contiennent le *même gaz*, à la même température. Si l'on enlève la paroi séparant les deux parties du récipient, rien ne doit se passer et la transformation est réversible. L'entropie de mélange doit être nulle. Vérifions ce résultat. L'entropie finale est maintenant :

$$S = (N_1 + N_2) \operatorname{Log} (V\varepsilon^{3/2}) + (N_1 + N_2) s_0 + \alpha(N_1 + N_2) \tag{66}$$

puisque l'on n'a plus qu'un gaz composé de $N_1 + N_2$ particules qui occupent le volume total V. D'où, si nous posons $N = N_1 + N_2$:

$$\Delta S = Nk \operatorname{Log} \frac{V}{N} - N_1 k \operatorname{Log} \frac{V_1}{N_1} - N_2 k \operatorname{Log} \frac{V_2}{N_2} \tag{67}$$

Comme le volume spécifique (qui est une variable intensive égale à $\frac{kT}{P}$) est le même avant et après le mélange :

$$\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V}{N} \tag{68}$$

On conclut que l'entropie de mélange est nulle. Contrairement à l'exemple où les deux gaz étaient différents, nous voyons que la présence du facteur α est ici importante. Elle est nécessaire pour que $\Delta S = 0$. En effet :

$$\begin{aligned} &\alpha(N_1 + N_2) - \alpha(N_1) - \alpha(N_2) = \\ &k[-(N_1 + N_2)\,\mathrm{Log}\,(N_1 + N_2) + N_1\,\mathrm{Log}\,N_1 + N_2\,\mathrm{Log}\,N_2] \neq 0 \end{aligned} \tag{69}$$

Si nous avions négligé l'indiscernabilité des particules, l'entropie de mélange aurait été différente de zéro ce qui est contraire à l'expérience. Lorsque l'on suppose que les particules sont discernables, comme en mécanique classique, on aboutit à une contradiction, appelée *paradoxe de Gibbs*, qui provient de ce que l'entropie de mélange d'un gaz constitué de particules identiques est différente de zéro (elle est donnée par l'expression (65)). Si c'était le cas, l'entropie d'un gaz dépendrait de son histoire et ne pourrait être seulement fonction du macroétat dans lequel se trouve le système. En fait, il ne serait plus possible de définir la notion d'entropie car on pourrait toujours imaginer un nombre quelconque de partitions fictives dans le récipient contenant le gaz ce qui permettrait à S d'être un nombre aussi grand que l'on veut.

En résumé, les facteurs $\frac{1}{N!}$ et $\frac{1}{h^{3N}}$ introduits dans l'évaluation du nombre de micro-états sont des quantités d'origine quantique qu'il faut introduire pour construire de façon correcte la physique statistique à partir de la mécanique classique.

En explicitant le facteur α, on peut écrire l'entropie d'un gaz parfait monoatomique comme :

$$\begin{aligned} S &= Nk\,\mathrm{Log}\left(\frac{V}{N}\varepsilon^{3/2}\right) + \frac{3}{2}Nk\left(\frac{5}{3} + \mathrm{Log}\,\frac{4\pi m}{3h^2}\right) \\ &= Nk\,\mathrm{Log}\,\frac{V}{N} + \frac{3}{2}Nk\left(\frac{5}{3} + \mathrm{Log}\,\frac{2\pi mkT}{h^2}\right) \end{aligned} \tag{70}$$

que l'on appelle *équation de Sackur-Tétrode*. On constate que S est une grandeur extensive, ce qui ne serait pas le cas si l'indiscernabilité des particules n'avait pas été prise en compte.

5.6 TEMPÉRATURES NÉGATIVES

Jusqu'à présent nous n'avons considéré que des systèmes dont l'énergie peut, en principe, augmenter indéfiniment et dont le nombre de micro-états augmente fortement avec

l'énergie. C'est le cas, par exemple, du gaz parfait classique. De tels systèmes sont appelés normaux et la température, définie par :

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{1}{k}\left(\frac{\partial E}{\partial \operatorname{Log} \Omega}\right)_{V,N} \tag{71}$$

est une quantité toujours positive. Il existe néanmoins, dans la nature, des systèmes dont l'énergie est bornée supérieurement et pour lesquels la quantité $\left(\frac{\partial E}{\partial \operatorname{Log} \Omega}\right)_{V,N}$ peut être négative. Dans ce cas, la température absolue devient négative. Nous allons étudier un tel exemple maintenant.

Considérons un système constitué de N atomes de spin $1/2$, disposés sur un réseau linéaire perpendiculaire à l'axe z, et n'interagissant pas entre eux. Si chaque atome a un seul électron non apparié dans une sous-couche s, il a un moment dipolaire magnétique égal à :

$$\mathbf{M} = g\frac{e}{2m}\mathbf{s} \tag{72}$$

où e et m sont respectivement la charge et la masse de l'électron. Le spin est représenté par le vecteur $\mathbf{s}$ et g est une constante, appelée facteur de Landé, qui vaut 2 pour l'électron. Comme $s = 1/2$, la projection du moment magnétique selon l'axe z ne peut prendre que deux valeurs : $\pm M$. Si nous appliquons un champ magnétique $\mathbf{B}$ dirigé selon le sens positif de l'axe z, l'énergie potentielle de chaque atome ne peut prendre que deux valeurs : $-MB$ si $\mathbf{M}$ est parallèle à $\mathbf{B}$ et $+MB$ si $\mathbf{M}$ est antiparallèle à $\mathbf{B}$. Pour une valeur de B fixée, chaque atome a une probabilité p pour que son moment magnétique soit parallèle à $\mathbf{B}$ et une probabilité q pour qu'il soit antiparallèle ($p + q = 1$). La valeur de ces probabilités dépend du champ magnétique appliqué. Soit n (n') le nombre d'atomes ayant leur moment magnétique parallèle (antiparallèle) à $\mathbf{B}$. On a $n + n' = N$ et l'énergie correspondant à cette configuration vaut :

$$E(n) = -(n - n')MB = -(2n - N)MB \tag{73}$$

La probabilité d'avoir n atomes dont le moment magnétique $\mathbf{M}$ est parallèle à $\mathbf{B}$ est donnée par la distribution binomiale :

$$\mathcal{P}(n) = C_N^n\, p^n\, q^{N-n} \tag{74}$$

Le nombre de micro-états correspondant au macroétat caractérisé par la valeur n est égal à :

$$\Omega(n) = C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!} \tag{75}$$

L'entropie $S = k \operatorname{Log} \Omega(n)$, associée au macroétat d'énergie $E(n)$, est une grandeur toujours positive ou nulle. Elle est nulle pour $n = 0$ et $n = N$; elle devient maximum pour $n = \frac{N}{2}$ ($S = kN \operatorname{Log} 2$). Par conséquent, S est une fonction de l'énergie qui est croissante pour $-NMB \leqslant E \leqslant 0$, et décroissante pour $0 \leqslant E \leqslant +NMB$. Elle est maximum lorsque la moitié des moments magnétiques est parallèle à $\mathbf{B}$. Dans ce cas, l'énergie est nulle.

La température, définie par l'équation (71), est donc positive lorsque $E < 0$, et négative lorsque $E > 0$. En particulier on a :

$$\begin{array}{lllllll} T & = & 0 & \text{pour} & E & = & -NMB \\ T & \to & \infty & \text{pour} & E & \to & 0^- \\ T & \to & -\infty & \text{pour} & E & \to & 0^+ \\ T & = & 0 & \text{pour} & E & = & +NMB \end{array}$$

Les résultats sont résumés dans la figure 2. Il est intéressant de noter que l'énergie d'un état dont la température est négative est supérieure à celle d'un état pour lequel $T > 0$. Cela signifie qu'il faut exciter le système (lui fournir de l'énergie) pour l'amener vers des états de température négative. Pour un système dont la température est négative, la population du niveau d'énergie le plus élevé est supérieure à celle du niveau d'énergie le plus bas. Si un système à température négative est mis en contact avec un système à température positive, le flux de chaleur se fera du premier vers le second.

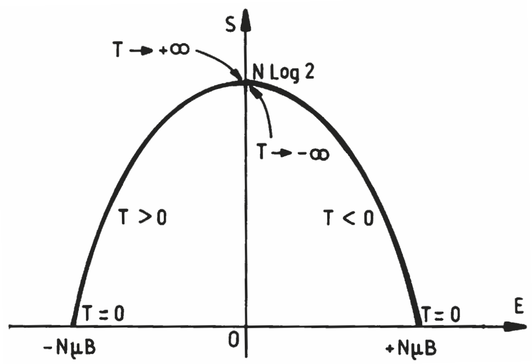


Figure 5.2

Pour la plupart des systèmes, l'énergie est bornée inférieurement mais pas supérieurement. Dans ce cas, la température est toujours positive. Il existe toutefois, dans la nature, des systèmes dont l'énergie est bornée à la fois inférieurement et supérieurement. C'est le cas des systèmes de spin où la projection du spin ne peut prendre qu'un nombre fini de valeurs. Pour ces derniers, la température peut être positive ou négative. Si l'on revient au cas d'une assemblée de particules n'ayant que deux niveaux d'énergie (associées à deux projections du spin), une température négative correspond à ce que l'on dénomme habituellement une *inversion de population*. On peut également observer des températures négatives pour des substances paramagnétiques lorsque le couplage entre les spins des atomes et les autres degrés de liberté (vibrations des atomes du réseau, par exemple) est plus faible que celui entre deux spins voisins. Pour des substances magnétiques (*cf.* chapitre 10) dans lesquelles coexistent des régions avec des projections de spin préférentiellement dans l'une ou l'autre direction, on a, pour celles-ci, une température qui peut être positive ou négative. Ainsi, pour un même matériau, on peut trouver un mélange des régions de températures positives qui avoisinent des régions de températures négatives. Celles-ci sont en faible interaction entre-elles.

EXERCICES

1. Montrer que si l'on néglige l'indiscernabilité des particules, l'entropie n'est pas une grandeur extensive.

2. Théorème de l'équipartition de l'énergie

I. Une particule libre de masse m et de spin nul est enfermée dans une boîte cubique de volume V. Le système est isolé et l'énergie de la particule est comprise entre E et $E + \delta E$. On suppose que l'énergie de la particule, donnée par l'expression $E = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{p_3^2}{2m}$ (où 1, 2 et 3 sont les indices associés aux coordonnées x, y et z, respectivement), est suffisamment élevée pour que l'on puisse dénombrer de façon classique les micro-états accessibles.

1- Définir l'espace de phase associé à la particule. Soit un point : $\{\mathbf{x}\}$, $\{\mathbf{p}\}$ de cet espace. Pour un point quelconque de coordonnées $\{\mathbf{x}\}$ et $\{\mathbf{p}\}$, on définit la fonction :

$$H(\mathbf{x},\mathbf{p}) = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{p_3^2}{2m}$$

Donner l'expression permettant de calculer le nombre $\Omega(E)$ de micro-états accessibles à la particule. Calculer $p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}$. Montrer que dans le cas particulier que nous étudions, on peut exprimer ce terme en fonction de H.

2- On se propose de calculer la valeur moyenne de $\sum_{i=1}^{3} p_1\frac{\partial H}{\partial p_i}$ sur l'ensemble microcanonique associé au système.

a) Démontrer que l'on peut écrire :

$$\left\langle p_1\frac{\partial H}{\partial p_i}\right\rangle = \frac{\delta E\frac{\partial}{\partial E}\left[\int\cdots\int_{0\leqslant H\leqslant E}\left(p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}\right)\right]d^3x\,d^3p}{\delta E\frac{\partial}{\partial E}\left[\int\cdots\int_{0\leqslant H\leqslant E}\right]d^3x\,d^3p}$$

b) Montrer que :

$$\begin{aligned}\int\cdots\int_{0\leqslant H\leqslant E} p_i\frac{\partial(H-E)}{\partial p_j}d^3x\,d^3p &= -V\int\cdots\int_{0\leqslant H\leqslant E}(H-E)\frac{\partial p_i}{\partial p_j}d^3p\\ &= V\delta_{ij}\int\cdots\int_{0\leqslant H\leqslant E}(E-H)d^3p\end{aligned}$$

c) Vérifier la relation suivante :

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\alpha}\int_{x=f(\alpha)}^{x=g(\alpha)}F(\alpha,x)\,dx &= \int_{x=f(\alpha)}^{x=g(\alpha)}\frac{\partial F(\alpha,x)}{\partial\alpha}dx\\ &+ \left\{\frac{\partial g(\alpha)}{\partial\alpha}F(\alpha,g(\alpha)) - \frac{\partial f(\alpha)}{\partial\alpha}F(\alpha,f(\alpha))\right\}\end{aligned}$$

d) Calculer, en utilisant la relation ci-dessus, $\left\langle p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}\right\rangle$ en fonction du nombre de micro-états $\Phi(E)$ dont l'énergie est inférieure à E. En déduire l'expression de $\left\langle p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}\right\rangle$ en fonction de l'entropie S du système.

e) En déduire l'expression de $< H >$ en fonction de la température T du système. Conclusions.

II. On considère un oscillateur harmonique à trois dimensions d'énergie fixée comprise entre E et $E + \delta E$. La fonction H associée à l'oscillateur est définie par la relation :

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3} p_i^2 + \frac{K}{2} \sum_{i=1}^{3} q_i^2$$

Sans refaire la démonstration de I, utiliser les principales étapes du raisonnement pour calculer $<H>$ dans le cas de l'oscillateur harmonique. Conclusions.

3. Oscillateurs harmoniques classiques et quantiques

On considère un système constitué de N oscillateurs harmoniques à une dimension, indépendants et identiques. Le halmitonien du système est :

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q_i^2 \right)$$

1- On suppose que ces oscillateurs sont classiques. On désigne par $V(E)$ le volume occupé par les états d'énergie $\leqslant E$ dans l'espace des phases (de dimension à préciser). Exprimer $V(E)$ au moyen de la constante C_{2N}, volume de l'hypersphère de rayon unité dans cet espace. Pour mémoire : $C_{2N} = \pi^N/(N!)$.

2- En faisant l'hypothèse semi-classique, selon laquelle un état quantique occupe une cellule de volume h^N de l'espace des phases, calculer le nombre, $N(E)$, d'états quantiques d'énergie inférieure à E puis la densité d'états quantiques $\rho(E)$.

3- On suppose maintenant que les N oscillateurs sont quantiques. En utilisant l'équation 4 du chapitre 2, calculer le nombre d'états accessibles au système d'énergie E. Dans ce calcul, on peut raisonner comme dans l'exercice 9 du chapitre 2.

4- Calculer la densité d'états quantique du système. Montrer que dans la limite $E \gg N\hbar\,\omega$, on retrouve le résultat semi-classique.

4. Polymère et gaz parfait

Un modèle de polymère. On modélise un polymère par un ensemble de N segments ($N \gg 1$) attachés bout à bout. Chaque segment peut être, soit déplié (longueur l_a, énergie ε_a), soit replié (longueur $l_b < l_a$, d'énergie $0 < \varepsilon_b < \varepsilon_a$). On note n_a le nombre de segments dépliés et n_b le nombre de segments repliés.

1- a) Exprimer le nombre de microétats d'énergie E donnée. En déduire l'entropie microcanonique S^*. Que vaut S^* lorsque $n_a = 0$ et $n_b = N$?

b) Donner l'expression des énergies maximale ($E_{\max}$) et minimale ($E_{\min}$) du système. Exprimer l'entropie en fonction de E, $E_{\min}$ et $E_{\max}$. On supposera pour cela que $n_a \gg 1$ et $n_b \gg 1$ et on utilisera la formule de Stirling (annexe A3.1). Tracer l'allure de S^*en fonction de E.

c) Calculer la température microcanonique T^* du polymère. Tracer son allure en fonction de E.

2- *Contact thermique avec un gaz parfait.* Un polymère, d'énergie initiale E_p^i, est mis en contact thermique avec un gaz parfait mono-atomique de N_g atomes, d'énergie initiale E_g^i. L'ensemble est isolé. On posera $E_0 = E_p^i + E_g^i$.

a) Rappeler sans démonstration l'expression de la température microcanonique $T_g^*(E_g)$ du gaz. Peut-elle être négative ?

b) Rappeler la condition d'équilibre thermique entre deux systèmes. Que permet-elle de calculer ?

c) Résoudre graphiquement l'équation obtenue en représentant T_g^* et T_p^* en fonction de E_p l'énergie du polymère. Soit T_f la température finale d'équilibre. Peut-elle être négative ?

Chapitre 6

L'ensemble canonique

Le chapitre précédent était consacré à l'étude d'un système isolé en équilibre. Nous avons introduit l'ensemble microcanonique pour décrire les propriétés thermodynamiques de ce système à partir de données microscopiques. Nous allons maintenant considérer un système $\mathcal{S}$ en équilibre thermique avec un thermostat $\mathcal{T}$. Ce dernier est un système macroscopique dont la température, T, est constante malgré d'éventuels échanges de chaleur avec $\mathcal{S}$. Cela implique que sa capacité calorifique soit bien supérieure à celle du système étudié, *i.e.* qu'il ait un nombre de degrés de liberté bien plus grand que $\mathcal{S}$. Par exemple, $\mathcal{S}$ peut être une bouteille immergée dans une piscine qui joue le rôle de $\mathcal{T}$. Notre problème est de décrire les propriétés du système $\mathcal{S}$.

6.1 L'ENSEMBLE CANONIQUE

Comme le système $\mathcal{S}+\mathcal{T}$ est isolé et en équilibre statistique, on peut le décrire par l'ensemble microcanonique. Soit E_0 son énergie totale (définie à δE près, quantité que nous négligerons car nous avons vu dans le chapitre précédent qu'elle n'influait pas sur les résultats relatifs à un système macroscopique). Considérons un micro-état particulier $r\{j\}$ du système $\mathcal{S}$, d'énergie E_r. Nous caractériserons un micro-état par : le nombre r auquel est associé le niveau d'énergie E_r, et l'ensemble $\{j\}$ qui contient les autres nombres quantiques nécessaires pour définir complètement le micro-état lorsque le niveau d'énergie est dégénéré.

Exemple. À une particule libre de spin s, placée entre deux murs parallèles de hauteur infinie, et évoluant selon une seule dimension, on peut associer $2s + 1$ micro-états différents pour chaque niveau d'énergie. Dans ce cas $\{j\} \equiv (s, s_z)$ où s_z varie de $-s$ à $+s$ par sauts d'une unité.

Lorsque l'énergie du système $\mathcal{S}$ est égale à E_r, celle du thermostat $\mathcal{T}$ est égale à $E_\mathcal{T}$. Dans la limite thermodynamique, que nous supposerons toujours satisfaite, l'énergie des deux systèmes est additive :

$$E_0 = E_\mathcal{T} + E_r \tag{1}$$

La probabilité d'obtenir $\mathcal{S}$ dans le micro-état $r\{j\}$ vaut :

$$\mathcal{P}_{r\{j\}} = \frac{1 \times \Omega_\mathcal{T}(E_0 - E_r)}{\Omega_T} \tag{2}$$

où $\Omega_\mathcal{T}(E_0 - E_r)$ est le nombre de micro-états accessibles à $\mathcal{T}$ dont l'énergie est $E_\mathcal{T} = E_0 - E_r$. La quantité au dénominateur, Ω_T, est une *constante* égale au nombre total de micro-états accessibles au système total $\mathcal{S} + \mathcal{T}$:

$$\Omega_T = \sum_{r\{j\}} \Omega_\mathcal{T}(E_0 - E_r) = \frac{1}{\mathcal{C}'} \tag{3}$$

donc :

$$\mathcal{P}_{r\{j\}} = \mathcal{C}'\, \Omega_\mathcal{T}(E_0 - E_r) \tag{4}$$

La distribution de probabilité, $\mathcal{P}_{r\{j\}}$, doit être normalisée :

$$\sum_r \sum_{\{j\}} \mathcal{P}_{r\{j\}} = 1 \tag{5}$$

Comme le thermostat a un nombre de degrés de liberté beaucoup plus grand que $\mathcal{S}$, on a : $E_r \ll E_\mathcal{T}$. Par conséquent, on a aussi $E_r \ll E_0$. Ceci va nous permettre de développer la fonction Log $\Omega_\mathcal{T}(E_0 - E_r)$ (qui varie dans le même sens que $\Omega_\mathcal{T}(E_0 - E_r)$, mais beaucoup plus lentement) au voisinage de E_0 :

$$\operatorname{Log} \Omega_\mathcal{T}(E_0 - E_r) = \operatorname{Log} \Omega_\mathcal{T}(E_0) - \left(\frac{\partial \operatorname{Log} \Omega_\mathcal{T}}{\partial E}\right)_{E=E_0} E_r + \ldots \tag{6}$$

et de nous restreindre au premier ordre. La dérivée partielle intervenant dans l'expression ci-dessus est évaluée à volume et nombre de particules constants. D'après les équations (4.17-4.18), elle est reliée à la température T du thermostat, qui est constante, par :

$$\left(\frac{\partial \operatorname{Log} \Omega_\mathcal{T}}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{kT} = \beta \tag{7}$$

Donc :

$$\operatorname{Log} \Omega_\mathcal{T}(E_0 - E_r) = \operatorname{Log} \Omega_\mathcal{T}(E_0) - \beta E_r \tag{8}$$

soit :

$$\Omega_\mathcal{T}(E_0 - E_r) = \Omega_\mathcal{T}(E_0)\, e^{-\beta E_r} \tag{9}$$

La quantité $\Omega_\mathcal{T}(E_0)$ est une constante, ce qui signifie que l'expression (2) peut être écrite sous la forme :

$$\mathcal{P}_{r\{j\}} = \mathcal{C}\, e^{-\beta E_r} \tag{10}$$

où $\mathcal{C}$ est une constante déterminée par la condition de normalisation (5) :

$$\frac{1}{\mathcal{C}} = \sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} \tag{11}$$

En physique statistique, on appelle la quantité $\frac{1}{\mathcal{C}}$ la *fonction de partition* du système. Nous la noterons par le symbole $\mathcal{Z}$:

$$\boxed{\mathcal{Z} = \sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r}} \tag{12}$$

On peut alors écrire :

$$\boxed{\mathcal{P}_{r\{j\}} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta E_r}} \tag{13}$$

$\mathcal{P}_{r\{j\}}$ est la probabilité d'obtenir le micro-état $r\{j\}$, d'énergie E_r, lorsque le système $\mathcal{S}$ est en équilibre statistique avec le thermostat $\mathcal{T}$. Un *ensemble canonique* est une collection de systèmes en équilibre statistique avec un thermostat à la température T. Chacun d'entre eux est une réplique de $\mathcal{S}$ au niveau macroscopique et obéit à la loi de probabilité (13). Le terme $e^{-\beta E_r}$ se nomme *facteur de Boltzmann* et la distribution (13) s'appelle parfois *distribution de Gibbs*. Il est important de rappeler que la notion d'ensemble permet de calculer la valeur moyenne des grandeurs macroscopiques comme une moyenne prise sur l'ensemble des systèmes à un instant donné, plutôt que par une moyenne dans le temps de ces mêmes grandeurs pour un système particulier (hypothèse ergodique). L'équation (13) donne la probabilité de trouver le système $\mathcal{S}$ dans un micro-état particulier $r\{j\}$ d'énergie E_r. Si g_r est la dégénérescence du niveau d'énergie E_r, la probabilité de trouver $\mathcal{S}$ avec une énergie E_r est égale à :

$$\boxed{\mathcal{P}(E_r) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} = \frac{g_r}{\mathcal{Z}} e^{-\beta E_r}} \tag{14}$$

Nous avons supposé jusqu'ici que le spectre en énergie du système est discret. S'il est continu, ou si les niveaux sont tellement proches les uns des autres qu'ils apparaissent comme continus au niveau macroscopique, la probabilité d'observer une énergie comprise entre E et $E + \delta\text{E}$ ($\delta E \ll E$) est égale à :

$$\boxed{\mathcal{P}(E) = \frac{\Omega(E)}{\mathcal{Z}} e^{-\beta E}} \tag{15}$$

où $\Omega(E)$ est le nombre de micro-états compris entre E et $E + \delta E$. Si $\mathcal{S}$ est un système macroscopique normal, $\Omega(E)$ croît fortement, alors que $e^{-\beta E}$ est une fonction décroissante. Le produit $\Omega(E)e^{-\beta E}$ est alors une fonction fortement piquée à la valeur $E = \tilde{E}$. Les fluctuations de $\mathcal{P}(E)$ autour de $\mathcal{P}(\tilde{E})$ seront d'autant plus faibles que le nombre de degrés de liberté du système est plus grand. Nous évaluerons ces fluctuations plus loin et nous verrons que la largeur relative de la distribution en énergie varie comme $\frac{1}{\sqrt{N}}$, où

N est le nombre de particules. Ces fluctuations sont donc négligeables pour un système macroscopique. Dans ce cas, l'ensemble canonique peut alors avantageusement remplacer l'ensemble microcanonique pour décrire les propriétés d'un système isolé, bien qu'il ne s'applique, en toute rigueur, qu'à un système en équilibre avec un thermostat.

> ***Remarque.*** Nous avons supposé que $\mathcal{S}$ est couplé à un thermostat extérieur $\mathcal{T}$. Il est aussi possible d'utiliser l'ensemble canonique pour étudier les propriétés d'un sous-système appartenant à un système dont la température est égale à T. Cela permet par la suite d'étudier plus facilement les propriétés du système global. Dans ce cas, le rôle du thermostat est joué par la partie du système complémentaire au sous-système étudié. Par exemple, le sous-sytème peut être une molécule appartenant à un gaz parfait. Le reste du gaz joue, pour celle-ci, le rôle du thermostat. Cela peut être aussi l'atome d'un réseau cristallin à condition qu'il soit faiblement couplé (pour que les énergies soient additives) aux autres atomes. Le reste du réseau constitue alors un thermostat pour l'atome considéré, *etc.*. Il faut néanmoins garder à l'esprit que si l'on se place au niveau quantique, il faut être capable de distinguer le sous-système du reste pour pouvoir l'étudier. Ceci n'est pas toujours possible si les particules sont indiscernables.

6.2 SYSTÈME DONT L'ÉNERGIE MOYENNE EST FIXÉE

Dans la section précédente, nous avons montré que l'ensemble canonique permet de décrire les propriétés d'un système en équilibre avec un thermostat à température T. Nous allons voir à présent qu'il peut être aussi utilisé pour étudier un système dont *l'énergie moyenne* $<E>$ est fixée. Pour cela, nous allons utiliser les notions de théorie de l'information que nous avons introduites au chapitre 3. Considérons un système dont l'énergie moyenne $<E>$ est fixée et soit $\mathcal{P}_i$ la probabilité d'occuper un micro-état i. À l'équilibre, l'entropie d'information :

$$S = -k \sum_{\{\mathcal{M}\}} \mathcal{P}_i \operatorname{Log} \mathcal{P}_i \tag{16}$$

doit être maximum. La somme intervenant dans l'équation (16) porte sur l'ensemble $\{\mathcal{M}\}$ de tous les micro-états accessibles. Deux contraintes doivent être satisfaites lors de la recherche du maximum :

$$\sum_{\{\mathcal{M}\}} \mathcal{P}_i = 1 \tag{17}$$

qui exprime que les probabilités sont normalisées, et :

$$\sum_{\{\mathcal{M}\}} \mathcal{P}_i \, E_i = <E> \tag{18}$$

où E_i est l'énergie du micro-état i. L'équation (18) signifie que l'énergie moyenne du système est fixée.

Remarque. L'énergie associée à un micro-état i est appelée E_i. Il faut noter que plusieurs micro-états peuvent conduire à une même valeur de l'énergie. C'est le cas si le système possède des niveaux d'énergie dégénérés. La classification que nous avons adoptée dans cette section n'est qu'une renumérotation pure et simple des micro-états définis dans la section précédente où chacun d'entre eux porte un numéro différent. Précédemment, nous avions classé les micro-états selon leur niveau énergie E_r, puis, pour chaque valeur de l'indice r, selon les nombres quantiques $\{j\}$. Le nombre de micro-états est bien entendu le même dans les deux classifications. Afin de bien comprendre la différence entre les deux classifications i et $r\{j\}$, nous allons utiliser l'analogie suivante :
Considérons 10 boules : 2 rouges, 3 blanches, 4 noires et 1 verte. Sur chacune d'entre elles, nous pouvons porter un numéro compris entre 1 et 10. C'est ce qui correspond à l'indice i que nous avons défini plus haut. Nous pouvons aussi adopter une autre classification constituée de deux nombres. Le premier indique la nature de la couleur (r=1=rouge, r=2=blanche, r=3=noire et r=4=verte). Ce serait l'équivalent du niveau d'énergie défini dans la section précédente. Le second, $\{j\}$, permet de caractériser chaque boule de couleur r. Les deux classifications sont équivalentes. Dans le premier cas i varie de 1 à 10. Dans le second r varie de 1 à 4 et, pour chaque valeur de r, $\{j\}$ varie de 1 au nombre de boules de couleur r. Ce dernier indice est en rapport avec la dégénérescence g_r associée à la couleur.

Pour rechercher le maximum de S, compte tenu des contraintes (17) et (18), nous allons, comme dans la section 3.3.2, utiliser la méthode des multiplicateurs de Lagrange décrite dans l'annexe A2. Pour cela, il faut chercher le maximum de l'expression :

$$\mathcal{F} = S - \lambda_1 \left(\sum_{\{M\}} \mathcal{P}_i - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum_{\{M\}} \mathcal{P}_i E_i - <E> \right) \tag{19}$$

où λ_1 et λ_2 sont les multiplicateurs de Lagrange associés respectivement aux contraintes (17) et (18). Les variables par rapport auxquelles on recherche le maximum sont les $\mathcal{P}_i$. La condition d'extremum de $\mathcal{F}$, que nous admettrons être un maximum, s'écrit :

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathcal{P}_i} = 0 \qquad \forall i \tag{20}$$

soit, en tenant compte de (16) :

$$-k \operatorname{Log} \mathcal{P}_i - k - \lambda_1 - \lambda_2 E_i = 0 \qquad \forall i \tag{21}$$

Posons $\lambda = \dfrac{\lambda_1}{k}$ et $\beta = \dfrac{\lambda_2}{k}$, on obtient :

$$\mathcal{P}_i = \exp(-1 - \lambda) \exp(-\beta E_i) \tag{22}$$

La condition de normalisation (17) donne :

$$\exp(-1 - \lambda) = \frac{1}{\sum_{\{\mathcal{M}\}} \exp(-\beta E_i)} \tag{23}$$

d'où :

$$\mathcal{P}_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_{\{\mathcal{M}\}} \exp(-\beta E_i)} \tag{24}$$

En posant :
$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\mathcal{M}\}} \exp(-\beta E_i) \tag{25}$$
nous introduisons, comme précédemment, la *fonction de partition* $\mathcal{Z}$. Nous avons alors :
$$\mathcal{P}_i = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp(-\beta E_i) \tag{26}$$
qui permet d'écrire, en tenant compte de (17) :
$$S = -k \sum_{\{\mathcal{M}\}} \mathcal{P}_i \operatorname{Log} \mathcal{P}_i = k(\operatorname{Log} \mathcal{Z} + \beta \sum_{\{\mathcal{M}\}} \mathcal{P}_i E_i) = k(\operatorname{Log} \mathcal{Z} + \beta <E>) \tag{27}$$
Lorsque S est maximum, ce qui est le cas ici, l'entropie d'information peut être identifiée à l'entropie statistique, *i.e.* à l'entropie thermodynamique. La valeur moyenne $<E>$ n'est autre que l'énergie interne thermodynamique. Sachant que $\mathcal{Z}$ est une fonction de β, V et N et que ces quantités sont constantes, on en déduit :
$$\left(\frac{\partial S}{\partial <E>}\right)_{V,N} = k\beta \tag{28}$$
or $\left(\frac{\partial S}{\partial <E>}\right)_{V,N}$ est égale à $\frac{1}{T}$ (équation 4.16). Donc :
$$\beta = \frac{1}{kT} \tag{29}$$
comme dans la section précédente. Nous retrouvons ainsi la distribution canonique. Celle-ci peut donc s'appliquer, soit lorsque la température du système est constante, soit lorsque son énergie moyenne est fixée. Néanmoins, dans la pratique, cette dernière condition ne peut être obtenue que lorsque le système est en contact avec un thermostat. Enfin, rappelons que dans le cas de l'ensemble microcanonique c'est l'énergie E du système qui est fixée, alors que dans le cas de l'ensemble canonique c'est son énergie *moyenne* $<E>$.

Remarque. Lorsque l'on utilise l'ensemble microcanonique, on ne considère que les micro-états accessibles au système, *i.e.* ceux pour lesquels l'énergie est comprise entre E et $E + \delta E$. L'évaluation de leur nombre est en général difficile aussi utilise-t-on rarement cet ensemble dans les applications. Dans le cas présent (ensemble canonique), on considère que tous les micro-états sont possibles (il n'y a aucune contrainte sur l'énergie). La sélection de ceux qui ont une contribution importante, compte tenu des conditions imposées au système, se fait par le facteur de Boltzmann qui rend la contribution des autres micro-états négligeable. L'existence de fluctuations de l'énergie totale autour de la valeur moyenne $< E >$ n'est pas importante pour les systèmes constitués d'un grand nombre de particules, ce qui est le cas pour les systèmes macroscopiques. Pour ces derniers, les fluctuations en énergie sont alors faibles, de l'ordre de δE ou même inférieures. Dans ce cas, on peut utiliser l'ensemble canonique à la place de l'ensemble microcanonique pour décrire les propriétés d'un système isolé. Il n'y a que dans les situations, par ailleurs peu fréquentes, où l'on considère un faible nombre de particules, que l'on observe des différences dans les résultats obtenus avec les deux types d'ensembles. Comme nous allons le voir dans la suite, l'ensemble canonique est beaucoup plus facile à utiliser que l'ensemble microcanonique.

6.3 APPLICATIONS DE L'ENSEMBLE CANONIQUE

Afin d'appliquer concrètement les notions que nous venons d'introduire, nous allons maintenant présenter quelques applications simples de l'ensemble canonique.

6.3.1 Paramagnétisme

Le phénomène de paramagnétisme est observé lorsque les atomes ou les molécules d'une substance ont un moment magnétique permanent. Celui-ci peut provenir du spin des électrons non appariés dans les orbitales atomiques ou moléculaires, d'un moment orbital non nul des électrons résultant d'un remplissage incomplet de sous-couches atomiques, ou de la superposition des deux effets précédents. Lorsque l'on met une substance paramagnétique dans un champ magnétique **B**, les moments magnétiques **M** de chaque particule ont tendance à s'aligner. Dans le chapitre 5, nous avons donné la relation entre le moment magnétique et le spin d'un électron non apparié dans une sous-couche s. Nous allons considérer ici un modèle très simple où N particules identiques par unité de volume sont localisées sur un réseau (ce qui les rend discernables). Nous supposons qu'elles ont un seul électron célibataire dont le moment orbital est nul (c'est le cas d'un atome ayant un électron célibataire dans une orbitale s). On suppose que ces particules sont sans interaction entre elles, et au repos. Le moment magnétique associé **M** est donné par l'équation (5.72). Il est dirigé parallèlement ou antiparallèlement à la direction du spin. Si l'on applique un champ magnétique **B**, les particules vont avoir tendance à s'aligner selon la direction du champ magnétique mais l'agitation thermique va essayer de s'y opposer. La mécanique quantique prédit deux niveaux d'énergie possibles pour chaque particule :

$$E_\uparrow = -MB \quad \text{et} \quad E_\downarrow = +MB \tag{30}$$

selon que **M** est parallèle, ou antiparallèle à **B**. Nous allons négliger l'influence du champ magnétique créé par l'alignement des moments magnétiques. Si la température du réseau est T, on peut appliquer l'ensemble canonique à chaque particule du réseau car celles-ci sont discernables. Les autres particules jouent le rôle du thermostat. Les probabilités d'être dans les états ↑ et ↓ sont respectivement égales à :

$$\mathcal{P}_\uparrow = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{\frac{MB}{kT}} \quad \text{et} \quad \mathcal{P}_\downarrow = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\frac{MB}{kT}} \tag{31}$$

où :

$$\mathcal{Z} = e^{-\frac{MB}{kT}} + e^{\frac{MB}{kT}} \tag{32}$$

Posons $x = \dfrac{MB}{kT}$, alors :

$$\mathcal{P}_\uparrow = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{x} \quad ; \quad \mathcal{P}_\downarrow = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-x} \quad \text{et} \quad \mathcal{Z} = e^{x} + e^{-x} \tag{33}$$

Calculons le moment magnétique moyen d'une particule :

$$<M>= \frac{(M)\mathcal{P}_{\uparrow} + (-M)\mathcal{P}_{\downarrow}}{\mathcal{Z}} = M\frac{e^{x} - e^{-x}}{e^{x} + e^{-x}} = M \tanh x = M \tanh \frac{MB}{kT} \qquad (34)$$

- Si T est très grand ($kT \gg MB$), $x \to 0$ et $\tanh \dfrac{MB}{kT} \to \dfrac{MB}{kT}$, d'où :

$$<M>= \frac{M^2 B}{kT} \to 0 \qquad (35)$$

Les états $\uparrow$ et $\downarrow$ sont équiprobables : $\mathcal{P}_{\uparrow} = \mathcal{P}_{\downarrow} = \frac{1}{2}$. L'énergie d'agitation thermique l'emporte sur l'énergie magnétique et **M** est distribué uniformément dans les deux directions.

- Si $T \to 0$ ($kT \ll MB$), $x \to \infty$ et $\tanh \dfrac{MB}{kT} \to 1$. D'où :

$$<M>\to M \qquad (36)$$

On a $\mathcal{P}_{\uparrow} = 1$ et $\mathcal{P}_{\downarrow} = 0$. Le système est dans son état d'énergie le plus bas ($E_{\uparrow} = -MB$). Comme il y a N particules par unité de volume, le moment magnétique moyen par unité de volume vaut :

$$<M>= N <M> \qquad (37)$$

On appelle susceptibilité magnétique, χ, le coefficient de proportionnalité entre $<\mathcal{M}>$ et B, lorsque $B \to 0$:

$$<M>= \chi B \qquad (38)$$

Si $kT \gg MB$, on a :

$$\chi = \frac{NM^2}{kT} \qquad (39)$$

La susceptibilité magnétique est proportionnelle à $\dfrac{1}{T}$ (loi de *Curie*).

6.3.2 Système à deux niveaux d'énergie dégénérés

Afin de bien comprendre l'utilisation de l'ensemble canonique dans le cas d'un système dont les niveaux sont dégénérés, nous allons considérer un système à deux niveaux d'énergie. Nous supposerons que le premier niveau, d'énergie E_1, est deux fois dégénéré et que le second, d'énergie E_2, est dégénéré trois fois. On suppose le système en équilibre statistique avec un thermostat dont la température est T. Nous allons repérer les niveaux d'énergie par l'indice r (r =1 ou 2) et chaque micro-état d'énergie E_r par l'indice j (j varie de 1 à g_r, où g_r est la dégénérescence du niveau d'énergie E_r). La fonction de partition est égale à la somme, sur *tous* les micro-états, du facteur de Boltzmann :

$$\mathcal{Z} = \sum_{r=1}^{2} \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} = \sum_{r=1}^{2} \sum_{j=1}^{g_r} e^{-\beta E_r} = \sum_{r=1}^{2} e^{-\beta E_r} \sum_{j=1}^{g_r} 1 = \sum_{r=1}^{2} g_r e^{-\beta E_r} \qquad (40)$$

Explicitement, $\mathcal{Z}$ s'écrit :

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_2} = 2e^{-\beta E_1} + 3e^{-\beta E_2} \tag{41}$$

La probabilité de trouver le système dans un des micro-états d'énergie E_1 est égale à :

$$\mathcal{P}_{1,j} = \frac{e^{-\beta E_1}}{\mathcal{Z}} \tag{42}$$

La probabilité de le trouver dans l'état d'énergie E_1 est :

$$\mathcal{P}_1 = \sum_{j=1}^{g_1} \mathcal{P}_{1,j} = \frac{2e^{-\beta E_1}}{\mathcal{Z}} \tag{43}$$

de même on a :

$$\mathcal{P}_2 = \frac{3e^{-\beta E_2}}{\mathcal{Z}} \tag{44}$$

À partir des $\mathcal{P}_{i,j}$ on peut donc calculer d'autres quantités comme $<E>$, C_V, *etc.*. Nous laissons au lecteur le soin de le faire à titre d'exercice.

6.3.3 La distribution de Maxwell

Nous allons nous familiariser au cas où les niveaux d'énergie ont un spectre continu. Les sommes sur les micro-états se transforment alors en intégrales et il est utile de voir, sur un exemple simple, comment on procède dans une telle situation. Soit un gaz parfait, monoatomique, enfermé dans une enceinte de volume V. Si la température n'est pas trop proche du zéro absolu, on peut utiliser la mécanique classique pour décrire ses propriétés. Comme chaque atome est discernable, on peut considérer un atome particulier. Les autres jouent alors le rôle de thermostat. Soit un élément de volume $d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}$ dont le rayon vecteur $\mathbf{r}$ est compris entre $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$ et dont l'impulsion $\mathbf{p}$ est comprise entre $\mathbf{p}$ et $\mathbf{p}+d\mathbf{p}$. Si l'atome de masse m est situé dans ce volume élémentaire, son énergie cinétique est égale à :

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \tag{45}$$

La probabilité pour que l'atome ait l'énergie cinétique E est proportionnelle à :

$$g(E)e^{-\beta E} \tag{46}$$

où $g(E)$ est la dégénérescence du niveau d'énergie E, *i.e.* le nombre de micro-états $dN(\mathbf{r},\mathbf{p})$ contenus dans le volume $d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}$ situé au voisinage de $(\mathbf{r},\mathbf{p})$. Ce nombre est obtenu (section 2.6.1) en divisant le volume élémentaire $d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}$ par h^3 :

$$g(E) = dN(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \frac{d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}}{h^3} = \frac{dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z}{h^3} \tag{47}$$

(Nous avons introduit, dans le membre de droite, les composantes de $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$ selon un système d'axes cartésiens x, y et z). La probabilité $\mathcal{P}(\mathbf{r},\mathbf{p})\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}$ d'observer un atome

dans l'élément de volume $d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}$ vaut :

$$\mathcal{P}(\mathbf{r},\mathbf{p})d\mathbf{r}\,d\mathbf{p} = \frac{1}{\mathcal{Z}}\frac{d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}}{h^3}\,e^{-\beta\frac{\mathbf{p}^2}{2m}} \tag{48}$$

où $\mathcal{Z}$ est la fonction de partition définie, dans ce cas où le spectre en énergie est continu, par :

$$\mathcal{Z} = \int_{\mathcal{D}} \frac{d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}}{h^3} e^{-\beta\frac{\mathbf{p}^2}{2m}} \tag{49}$$

L'intégrale ci-dessus est sextuple et doit être calculée sur le domaine d'intégration $\mathcal{D}$ suivant : chaque composante cartésienne de l'impulsion peut varier de $-\infty$ à $+\infty$ et les coordonnées varient dans le volume V du récipient. L'équation (49) s'écrit explicitement :

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{h^3}\int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \frac{\exp(-\beta\mathbf{p}^2/2m)}{h^3} \iiint_V d\mathbf{r} \tag{50}$$

où l'intégrale triple porte sur le volume V du récipient. Cette dernière intégrale se calcule facilement et le résultat est égal à V. D'où :

$$\mathcal{Z} = \frac{V}{h^3}\iiint d\mathbf{p} e^{-\beta\frac{\mathbf{p}^2}{2m}} \tag{51}$$

Si nous exprimons $\mathbf{p}^2$ en fonction de ses composantes cartésiennes, c'est à dire $\mathbf{p}^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$, nous pouvons écrire :

$$\mathcal{Z} = \frac{V}{h^3}\int_{-\infty}^{+\infty} dp_x\, e^{-\beta\frac{p_x^2}{2m}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y\, e^{-\beta\frac{p_y^2}{2m}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z\, e^{-\beta\frac{p_z^2}{2m}} \tag{52}$$

Ces trois intégrales simples sont identiques, ce qui nous permet d'écrire :

$$\mathcal{Z} = \frac{V}{h^3}\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\frac{x^2}{2m}}\,dx\right)^3 \tag{53}$$

où x est la variable muette sur laquelle on effectue l'intégration. En utilisant les résultats de l'annexe A3.3 :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\frac{x^2}{2m}}\,dx = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \tag{54}$$

on obtient :

$$\mathcal{Z} = \frac{V}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} = \frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2} \tag{55}$$

Par conséquent, on peut écrire (48) sous la forme :

$$\mathcal{P}(\mathbf{r},\mathbf{p})\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{p} = \frac{1}{V(2\pi mkT)^{3/2}}\,e^{-\dfrac{\mathbf{p}^2}{2mkT}}\,d\,\mathbf{r}\,d\mathbf{p} \tag{56}$$

La probabilité $\mathcal{P}(\mathbf{p})d\mathbf{p}$ de trouver un atome avec une impulsion comprise entre $\mathbf{p}$ et $\mathbf{p}+d\mathbf{p}$ dans un endroit quelconque du récipient vaut :

$$\mathcal{P}(\mathbf{p})d\mathbf{p} = \iiint_V d\mathbf{r}\,(\mathcal{P}(\mathbf{r},\mathbf{p})d\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}}e^{-\dfrac{\mathbf{p}^2}{2mkT}}\,d\mathbf{p} \tag{57}$$

Comme $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, la probabilité pour qu'un atome ait une vitesse comprise entre $\mathbf{v}$ et $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ vaut :

$$\mathcal{P}(\mathbf{v})\,d\mathbf{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\dfrac{1}{2}\dfrac{m\mathbf{v}^2}{kT}}\,d\mathbf{v} \tag{58}$$

En écrivant l'équation (58), nous avons utilisé $dp_x\,dp_y\,dp_z = m^3\,dv_x\,dv_y\,dv_z$. La distribution $\mathcal{P}(\mathbf{v})\,d\mathbf{v}$ s'appelle la *distribution de Maxwell*. Elle permet de calculer un grand nombre de propriétés des gaz parfaits et constitue la base de la théorie cinétique des gaz. Nous développerons ce point en détail dans le chapitre 7 consacré à l'étude du gaz parfait classique.

6.3.4 Gaz parfait dans un champ gravitationnel

Nous allons généraliser l'exemple précédent au cas d'un gaz dans un champ de gravitation uniforme, dirigé suivant le sens négatif de l'axe z. Cet exemple peut permettre de décrire l'atmosphère terrestre, à ceci près que l'on suppose que la température T du gaz et que l'accélération de pesanteur, g, ne varient pas avec l'altitude. En fait, nous avons vu, dans l'exercice 13 du chapitre 1, un modèle dans lequel l'atmosphère terrestre est décrite de façon plus réaliste. Nous allons prendre un cube, de côté L, dont les côtés sont parallèles aux axes cartésiens. Nous supposerons que la face inférieure est située en $z = 0$, dans le plan xy, et que l'origine est au centre de celle-ci. L'énergie totale d'un atome d'impulsion $\mathbf{p}$, situé à l'altitude z, vaut :

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + mgz \tag{59}$$

La probabilité $\mathcal{P}(\mathbf{r},\mathbf{p})\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}$ d'observer un atome ayant une impulsion comprise entre $\mathbf{p}$ et $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ et situé entre $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ vaut :

$$\mathcal{P}(\mathbf{r},\mathbf{p})d\mathbf{r}d\mathbf{p} = \frac{1}{\mathcal{Z}}e^{-\beta(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + mgz)}\frac{d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}}{h^3} \tag{60}$$

La fonction de partition $\mathcal{Z}$ est une constante qui permet à la distribution $\mathcal{P}(\mathbf{r},\mathbf{p})\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}$ d'être normalisée :

$$\int_{\mathcal{D}} \mathcal{P}(\mathbf{r},\mathbf{p})\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{p} = 1 \tag{61}$$

Voyons ceci en détails :

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{h^3} \iiint d\mathbf{p}\, e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} \int_{-L/2}^{+L/2} dx \int_{-L/2}^{+L/2} dy \int_0^L dz \exp(-\beta mgz) = \frac{1}{h^3} \mathcal{C}_1 L^2 \mathcal{C}_2 \quad (62)$$

où :

$$\mathcal{C}_1 = \iiint d\mathbf{p} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \quad (63)$$

et :

$$\mathcal{C}_2 = \int_0^L dz \exp(-\beta mgz) = \frac{1}{\beta mg} (1 - \exp(-\beta mgL)) \quad (64)$$

$\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$ sont deux constantes car les intégrales sont définies. La probabilité $\mathcal{P}(\mathbf{p})\, d\mathbf{p}$ de trouver un atome avec une impulsion comprise entre $\mathbf{p}$ et $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$, en un point quelconque de la boîte, vaut :

$$\mathcal{P}(\mathbf{p})\, d\mathbf{p} = \frac{1}{\mathcal{C}_1 \mathcal{C}_2 L^2} \iiint_V d\mathbf{r} \exp(-\beta mgz) \left(d\mathbf{p}\, e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}}\right) \quad (65)$$

Dans cette équation, l'intégration ne porte que sur les coordonnées d'espace. On trouve :

$$\mathcal{P}(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \frac{1}{\mathcal{C}_1} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} d\mathbf{p} = \left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mkT}} d\mathbf{p} \quad (66)$$

La distribution en impulsion que l'on obtient est identique à celle d'un gaz en l'absence de gravitation (équation 57). Ceci provient de ce que la température est la même en tout point du gaz. De plus, comme cela est montré dans l'exercice 5, ce résultat ne dépend pas de la forme du volume V. La probabilité d'observer un atome à l'altitude z, quelle que soit son impulsion, est égale à :

$$\mathcal{P}(z) dz = \frac{1}{\mathcal{C}_1 \mathcal{C}_2 L^2} \iiint d\mathbf{p} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} \int_{-L/2}^{+L/2} dx \int_{-L/2}^{+L/2} dy (\exp(-\beta mgz) dz) \quad (67)$$

soit :

$$\mathcal{P}(z) dz = \frac{1}{\mathcal{C}_2} \exp(-\beta mgz) dz \quad (68)$$

On a en particulier :

$$\mathcal{P}(z) = \mathcal{P}(0) \exp(-\beta mgz) \quad (69)$$

C'est la loi dite des atmosphères isothermes. Elle n'est valable que si, pour chaque valeur de z, la section du volume V est constante.

6.4 LA FONCTION DE PARTITION

La fonction de partition, définie par l'équation (12), joue un rôle très important en physique statistique. Nous allons lui consacrer maintenant le reste de ce chapitre. Rappelons son expression :

$$\boxed{\mathcal{Z} = \sum_{r} \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r}} \tag{70}$$

où la somme porte sur tous les niveaux d'énergie (somme sur l'indice r) et sur tous les micro-états ayant l'énergie E_r (somme sur $\{j\}$). Cette dernière somme tient compte de la dégénérescence des niveaux d'énergie. En effet, plusieurs micro-états peuvent conduire à la même valeur de l'énergie E_r. Si g_r est la dégénérescence du niveau r on peut aussi écrire $\mathcal{Z}$ comme :

$$\boxed{\mathcal{Z} = \sum_{r} g_r e^{-\beta E_r}} \tag{71}$$

Si le spectre des niveaux d'énergie est continu, ou si ceux-ci sont très rapprochés les uns des autres, $\mathcal{Z}$ s'écrit :

$$\boxed{\mathcal{Z} = \int \omega(E) e^{-\beta E} dE} \tag{72}$$

où $\omega(E)$ est la densité d'états d'énergie E. La quantité $\omega(E)dE$, qui est le nombre de micro-états dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$, joue alors le rôle du facteur de dégénérescence g_r de l'expression (71).

Quel que soit le spectre des niveaux d'énergie d'un système, il est important de retenir que la fonction de partition s'obtient en sommant le facteur de Boltzmann $e^{-\beta E_r}$ sur *tous les micro-états* du système à N particules, et pas seulement sur les niveaux d'énergie.

Exemple. Considérons un oscillateur harmonique à une dimension. Les niveaux d'énergie sont donnés par $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\,\omega$. Si nous plaçons une seule particule de spin nul sur ces niveaux, $\mathcal{Z}$ est donnée par :

$$\mathcal{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}$$

Par contre, si la particule a un spin $s = \frac{3}{2}$, chaque niveau d'énergie est dégénéré $2s + 1 = 4$ fois. La fonction de partition devient alors :

$$\mathcal{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{s_z=-\frac{3}{2}}^{s_z=+\frac{3}{2}} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} 4e^{-\beta E_n}$$

6.5 RELATION ENTRE $\mathcal{Z}$ ET LES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

La fonction de partition dépend de β (donc de T) et des niveaux d'énergie à N particules. Ceux-ci dépendent du volume V et du nombre de particules N. Par conséquent :

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}(T, V, N) \tag{73}$$

Nous allons voir que si l'on connaît la fonction de partition d'un système, on peut calculer toutes ses propriétés thermodynamiques.

> ***Remarque.*** Dans la suite, nous utiliserons parfois, pour alléger les notations, des dérivées partielles sans indiquer les variables qui sont maintenues constantes. Les trois variables utilisées étant T ,V et N, une dérivée partielle par rapport à l'une d'entre elles signifie que les autres sont maintenues constantes.

6.5.1 L'énergie interne

Travaillons à volume et nombre de particules constants pour que les niveaux d'énergie restent inchangés. L'énergie interne est la valeur moyenne de l'énergie prise sur l'ensemble canonique. La probabilité $\mathcal{P}(E_r)$ d'obtenir le niveau d'énergie E_r est égale à :

$$\mathcal{P}(E_r) = \frac{\sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r}}{\mathcal{Z}} = \frac{g_r\, e^{-\beta E_r}}{\mathcal{Z}} \tag{74}$$

L'énergie moyenne $<E>$ vaut donc :

$$<E>= \sum_r E_r \mathcal{P}(E_r) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_r \sum_{\{j\}} E_r\, e^{-\beta E_r} \tag{75}$$

En remarquant que :

$$\sum_r \sum_{\{j\}} E_r e^{-\beta E_r} = -\sum_r \sum_{\{j\}} \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_r} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \mathcal{Z} \tag{76}$$

On trouve :

$$\boxed{<E>= -\frac{1}{\mathcal{Z}} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial \operatorname{Log} \mathcal{Z}}{\partial \beta}\right)_{V,N}} \tag{77}$$

Comme $\beta = \dfrac{1}{kT}$, on en déduit :

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \tag{78}$$

Ce qui permet d'écrire l'équation (77) sous la forme :

$$\boxed{<E>= kT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \operatorname{Log} \mathcal{Z}\right)_{V,N}} \tag{79}$$

Nous avons vu, au début du chapitre, que l'ensemble canonique permet de décrire un système en équilibre avec un thermostat, ou dont l'énergie moyenne $< E >$ est fixée. Si les fluctuations de E autour de $< E >$ sont faibles, il peut alors avantageusement remplacer l'ensemble microcanonique pour lequel E est fixé (et non pas $<E>$). Il est donc important de calculer l'écart type ΔE associé à la grandeur E. La variance $(\Delta E)^2$ est définie par :

$$(\Delta E)^2 = <E^2> - <E>^2 \tag{80}$$

Comme nous connaissons $<E>$, il suffit de calculer $<E^2>$:

$$<E^2> = \sum_r E_r^2 \, \mathcal{P}(E_r) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_r \sum_{\{j\}} E_r^2 \, e^{-\beta E_r} \tag{81}$$

De la même manière que précédemment (équation 76) :

$$E_r^2 e^{-\beta E_r} = -E_r \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_r} = -\frac{\partial}{\partial \beta} E_r e^{-\beta E_r} = \left(\frac{\partial}{\partial \beta}\right)^2 e^{-\beta E_r} = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} e^{-\beta E_r} \tag{82}$$

d'où :

$$<E^2> = \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \beta^2} \tag{83}$$

Remarquons que :

$$\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} + \frac{1}{\mathcal{Z}^2} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta}\right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \operatorname{Log} \mathcal{Z} + <E>^2 \tag{84}$$

alors :

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \operatorname{Log} \mathcal{Z} = -\frac{\partial < E >}{\partial \beta} \tag{85}$$

soit, en utilisant (78) :

$$(\Delta E)^2 = kT^2 \left(\frac{\partial <E>}{\partial T}\right)_{V,N} = kT^2 C_V \tag{86}$$

où C_V est la capacité calorifique à volume constant. Comme $(\Delta E)^2$ est positif ou nul, $\frac{\partial <E>}{\partial T} \geqslant 0$. L'énergie interne augmente avec la température. Les fluctuations relatives de l'énergie autour de $<E>$ sont données par :

$$\frac{\Delta E}{<E>} = \frac{kT}{<E>} \sqrt{\frac{C_V}{k}} \tag{87}$$

Pour évaluer l'ordre de grandeur de cette quantité sur un exemple, nous allons utiliser les résultats obtenus dans le chapitre 5 pour un gaz parfait classique (section 5.4) avec l'ensemble microcanonique : $<E> = \frac{3}{2} NkT$ (équation 52) et $C_V = \frac{3}{2} Nk$ (équation 54). Il vient :

$$\frac{\Delta E}{<E>} = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{88}$$

Les fluctuations relatives sont donc proportionnelles à $\frac{1}{\sqrt{N}}$. Si $N \sim 10^{24}$, elles seront de l'ordre de 10^{-12}. Ceci est si faible qu'on ne pourra que rarement les observer à notre échelle. Pour un système macroscopique, tout se passe donc comme si l'énergie était bien définie et égale à $<E>$. Cette constatation permet d'utiliser l'ensemble canonique à la place de l'ensemble microcanonique pour décrire l'équilibre statistique d'un système *isolé* constitué d'un grand nombre de particules ou de degrés de liberté. On peut aussi, bien entendu, utiliser l'ensemble canonique pour décrire un système macroscopique en équilibre avec un thermostat, ce qui est un cas fréquent en pratique.

6.5.2 La pression

Travaillons maintenant à T et N constants et supposons que le volume V du système change de manière quasistatique de la valeur V à la valeur $V + dV$. Ce changement entraîne une modification des niveaux d'énergie. Lorsqu'un système de l'ensemble est dans un micro-état d'énergie E_r, la pression est donnée par (*cf.* section 4.3) :

$$P_r = -\left(\frac{\partial E_r}{\partial V}\right)_{\beta,N} \tag{89}$$

La pression mesurée à l'échelle macroscopique est la valeur moyenne de cette quantité prise sur l'ensemble canonique :

$$<P>= \sum_r P_r\, \mathcal{P}_r(E_r) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_r \sum_{\{j\}} \left(-\frac{\partial E_r}{\partial V}\right) e^{-\beta E_r} \tag{90}$$

En remarquant que :

$$\frac{\partial}{\partial V} e^{-\beta E_r} = -\beta e^{-\beta E_r} \frac{\partial E_r}{\partial V} \tag{91}$$

il vient :

$$<P>= \frac{1}{\beta \mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial V} \sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} = \frac{1}{\beta \mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial V} \tag{92}$$

ou :

$$\boxed{<P>= \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \operatorname{Log} \mathcal{Z}}{\partial V}\right)_{\beta,N} = kT\left(\frac{\partial \operatorname{Log} \mathcal{Z}}{\partial V}\right)_{T,N}} \tag{93}$$

Lorsque N est grand, les fluctuations de P autour de $<P>$ sont négligeables. Toute mesure de la pression conduit à la valeur $<P>$ (qui n'est pas discernable de la valeur la plus probable $\tilde{P}$). Par conséquent, nous noterons parfois les quantités thermodynamiques moyennes telle que $<E>$, $<P>$, … simplement par E, P, …

6.5.3 L'entropie

Supposons le nombre de particules constant. La fonction de partition dépend alors de deux variables T (ou β) et V :

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}(\beta, V) = \mathcal{Z}(T, V) \tag{94}$$

Écrivons l'expression de la différentielle totale de Log $\mathcal{Z}$:

$$d \operatorname{Log} \mathcal{Z} = \frac{\partial \operatorname{Log} \mathcal{Z}}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \operatorname{Log} \mathcal{Z}}{\partial V} dV \tag{95}$$

soit :

$$d \operatorname{Log} \mathcal{Z} = - <E> d\beta + \beta <P> dV \tag{96}$$

or :

$$d(\beta <E>) = <E> d\beta + \beta\, d <E> \tag{97}$$

Si l'on additionne (96) et (97) on obtient :

$$d(\operatorname{Log} \mathcal{Z} + \beta <E>) = \beta(d <E> + <P> dV) \tag{98}$$

or :

$$d <E> = TdS - <P> dV \tag{99}$$

d'où :

$$d(\operatorname{Log} \mathcal{Z} + \beta <E>) = \beta TdS = \frac{dS}{k} \tag{100}$$

ce qui conduit, après intégration, à :

$$\boxed{S = k(\operatorname{Log} \mathcal{Z} + \beta <E>)} \tag{101}$$

On choisit la constante d'intégration nulle car lorsque $\beta \to \infty$, $S \to k \operatorname{Log} g_0$, où g_0 est la dégénérescence de l'état fondamental (troisième principe de la thermodynamique).

6.5.4 L'énergie libre

L'équation (101) peut s'écrire sous la forme :

$$<E> - TS = -kT \operatorname{Log} \mathcal{Z} \tag{102}$$

Or le premier membre représente la définition de l'énergie libre F. Donc :

$$\boxed{F = -kT \operatorname{Log} \mathcal{Z}} \tag{103}$$

ou :

$$\mathcal{Z} = e^{-\frac{F}{kT}} \tag{104}$$

Nous admettrons, sans démonstration, que la relation (103), liant F et $\mathcal{Z}$, est valable même si le nombre de particules varie. La relation entre l'énergie libre et la fonction de partition est particulièrement simple. Ceci n'est pas un accident. En thermodynamique, on sait que lorsque les variables indépendantes choisies sont T, V et N, l'énergie libre

est la fonction d'état qui est la plus appropriée pour traiter les problèmes. Dans le cas de l'ensemble canonique, où l'on a les mêmes variables indépendantes, c'est la fonction de partition qui joue ce rôle.

6.5.5 Le potentiel chimique

Nous avons supposé jusqu'ici que le nombre de particules, N, du système était constant. Supposons à présent qu'il puisse varier. Alors, $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}(T, V, N)$. En différentiant l'équation (103), on obtient :

$$dF = -d(kT \operatorname{Log} \mathcal{Z}) \tag{105}$$

Évaluons le second membre :

$$\begin{aligned} -d(kT \operatorname{Log} \mathcal{Z}) &= -k \left(\frac{\partial}{\partial T} T \operatorname{Log} \mathcal{Z} \right)_{V,N} dT \\ &- kT \left(\frac{\partial}{\partial V} \operatorname{Log} \mathcal{Z} \right)_{T,N} dV \\ &- kT \left(\frac{\partial}{\partial N} \operatorname{Log} \mathcal{Z} \right)_{T,V} dN \end{aligned} \tag{106}$$

or nous savons que :

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \tag{107}$$

En identifiant (106) et (107) on retrouve :

$$P = kT \left(\frac{\partial \operatorname{Log} \mathcal{Z}}{\partial V} \right)_{T,N} \tag{108}$$

$$S = k \left(\frac{\partial T \operatorname{Log} \mathcal{Z}}{\partial T} \right)_{V,N} = k \operatorname{Log} \mathcal{Z} + kT \left(\frac{\partial \operatorname{Log} \mathcal{Z}}{\partial T} \right)_{V,N} = k(\operatorname{Log} \mathcal{Z} + \beta <E>) \tag{109}$$

Nous obtenons de plus le potentiel chimique :

$$\boxed{\mu = -kT \left(\frac{\partial \operatorname{Log} \mathcal{Z}}{\partial N} \right)_{T,V} = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \operatorname{Log} \mathcal{Z}}{\partial N} \right)_{\beta,V}} \tag{110}$$

Remarque. Le potentiel chimique peut être calculé par la même méthode que celle utilisée pour calculer la pression moyenne. En effet, le potentiel chimique μ_r associé au micro-état r est donné par l'équation :

$$\mu_r = \left(\frac{\partial E_r}{\partial N} \right)_{T,V} \tag{111}$$

On trouve pour la valeur moyenne $<\mu>$, que nous pouvons appeler μ car les fluctuations sont négligeables pour un système macroscopique, à nouveau l'expression (110).

6.5.6 Propriétés liées à l'additivité de l'énergie

a) Translation de l'échelle des énergies

Supposons que l'on fasse une translation de l'échelle des énergies d'une quantité ε_0. L'énergie du micro-état r devient :

$$E_r^* = E_r + \varepsilon_0 \tag{112}$$

et la fonction de partition :

$$\mathcal{Z}^* = \sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta(E_r + \varepsilon_0)} = e^{-\beta\varepsilon_0} \sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} = e^{-\beta\varepsilon_0} \mathcal{Z} \tag{113}$$

En conséquence, on a :

$$\text{Log } \mathcal{Z}^* = \text{ Log } \mathcal{Z} - \beta\varepsilon_0 \tag{114}$$

qui implique :

$$<E^*>= -\frac{\partial}{\partial\beta} \text{Log } \mathcal{Z}^* = -\frac{\partial}{\partial\beta} \text{Log } \mathcal{Z} + \varepsilon_0 =<E> +\varepsilon_0 \tag{115}$$

et :

$$S^* = k(\text{ Log } \mathcal{Z}^* + \beta <E^*>) = k(\text{ Log } \mathcal{Z} + \beta <E>) = S \tag{116}$$

Les équations (115) et (116) montrent que l'énergie interne et l'entropie du système se transforment très simplement lors d'un changement d'échelle.

b) Fonction de partition de deux systèmes en interaction faible

Si un système est composé de deux sous-ensembles A et B en interaction faible, ou si le mouvement des particules peut être décrit au moyen de deux ensembles de degrés de liberté indépendants, l'énergie d'un micro-état E_{rs} (l'indice r se réfère au sous-système A et l'indice s au sous-système B) peut alors s'écrire comme :

$$E_{rs} = E_r^A + E_s^B \tag{117}$$

Exemple. Dans un gaz monoatomique, l'ensemble r peut faire référence aux degrés de liberté associés au mouvement de translation du centre de masse de chacune des molécules (t), alors que s peut désigner les degrés de liberté associés aux excitations électroniques de chaque atome (e).

Avec l'hypothèse (117), la fonction de partition du système total s'écrit :

$$\mathcal{Z} = \sum_{rs} e^{-\beta(E_r^A + E_s^B)} = \sum_r e^{-\beta E_r^A} \sum_s e^{-\beta E_s^B} = \mathcal{Z}^A \mathcal{Z}^B \tag{118}$$

La propriété d'additivité des énergies implique une simple factorisation des fonctions de partition correspondant aux deux familles de degrés de liberté, ou aux deux sous-systèmes. Nous verrons par la suite la grande utilité de cette propriété.

6.6 APPLICATIONS DE LA FONCTION DE PARTITION

Nous venons de voir qu'il est possible de calculer les grandeurs thermodynamiques à partir de la fonction de partition. L'utilisation de celle-ci se révèle un outil particulièrement puissant car il est souvent possible de séparer $\mathcal{Z}$ en un produit de contributions indépendantes. Ainsi, au lieu de résoudre un problème compliqué, on est amené à résoudre, de manière indépendante, plusieurs problèmes beaucoup plus simples. Pour cette raison, il est intéressant de calculer la fonction de partition de systèmes très simples, constitués par exemple d'une particule en équilibre avec un thermostat (qui peut être une partie d'un système plus compliqué que l'on souhaitera étudier par la suite). Les propriétés que nous allons calculer pour ces systèmes simples seront quelque peu académiques car les fluctuations des variables macroscopiques autour de leur valeur moyenne sont importantes. Ces exemples sont néanmoins utiles, d'une part pour bien comprendre la méthode, d'autre part parce que certains des résultats obtenus pourront être utilisés pour construire la fonction de partition de systèmes plus complexes, mais plus proches de la réalité.

6.6.1 Système à deux niveaux

Un système à deux niveaux peut être constitué par une particule de spin $\frac{1}{2}$ placée dans un champ magnétique **B**. Dans ce cas, l'énergie des niveaux est égale à $\pm MB$, où M est le moment magnétique associé au spin. Si cette particule fait partie d'un système contenant N particules discernables (par exemple si chaque particule se trouve aux nœuds d'un réseau cristallin) dont la température est T, les $N-1$ particules restantes jouent alors le rôle du thermostat. Ce modèle à deux niveaux pourrait aussi s'appliquer, par exemple, au calcul de la probabilité d'obtenir l'un des deux niveaux électroniques de la molécule de monoxyde d'azote (NO) qui sont séparés par $2,45\ 10^{-21}$J.

Prenons comme origine de l'échelle des énergies le niveau le plus bas et soit ε la valeur de l'énergie du second niveau. Nous supposerons qu'ils ne sont pas dégénérés ($g_1 = g_2 = 1$). La fonction de partition $\mathcal{Z}$ s'écrit :

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta 0} + e^{-\beta\varepsilon} = 1 + e^{-\beta\varepsilon} \tag{119}$$

l'énergie moyenne vaut :

$$<E>= -\frac{\partial \operatorname{Log} \mathcal{Z}}{\partial\beta} = \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{\varepsilon}{1 + e^{\beta\varepsilon}} = \frac{\varepsilon}{1 + e^{\varepsilon/kT}} \tag{120}$$

La capacité calorifique à volume constant est égale à :

$$C_V = \left(\frac{\partial <E>}{\partial T}\right)_V = k\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \frac{e^{\varepsilon/kT}}{(1 + e^{\varepsilon/kT})^2} \tag{121}$$

Lorsque $T \to 0$, $C_V \to 0$ et lorsque $T \to \infty$, $C_V \to 0$. Comme C_V est une quantité toujours positive, elle a un maximum. Celui-ci correspond à $T = 0,417\ \frac{\varepsilon}{k}$ où $C_V = 0,439k$.

Ce comportement, où C_V croît d'abord pour décroître ensuite, s'appelle *l'anomalie de Schottky*. La variance $(\Delta E)^2$ de la distribution en énergie est donnée par (86) :

$$(\Delta E)^2 = kT^2 C_V = \frac{\varepsilon^2 e^{\varepsilon/kT}}{(1 + e^{\varepsilon/kT})^2} = <E>^2 \; e^{\varepsilon/kT} \qquad (122)$$

Pour $kT \gg \varepsilon$, *i.e.* pour les grandes valeurs de la température, $\Delta E \rightarrow <E> = \frac{\varepsilon}{2}$: les fluctuations sont loin d'être négligeables. Ceci provient de ce que nous ne considérons qu'une seule particule. Lorsque $T \rightarrow 0$, $<E> \rightarrow 0$ comme $e^{-\varepsilon/kT}$ et $\Delta E \rightarrow 0$: le système est dans l'état d'énergie le plus bas.
L'entropie est donnée par l'équation (101) :

$$S = k(\,\text{Log}\,\mathcal{Z} + \beta <E>) = k\,\text{Log}\,(1 + e^{-\varepsilon/kT}) + k\frac{\frac{\varepsilon}{kT}}{1 + e^{\varepsilon/kT}} \qquad (123)$$

Lorsque la température est élevée ($kT \gg \varepsilon$) : $S \rightarrow k\,\text{Log}\,2$. En effet, lorsque la différence d'énergie entre deux niveaux est négligeable comparée à kT ($kT \gg \varepsilon$), les deux niveaux sont équiprobables et le nombre de micro-états accessibles au système vaut $\Omega = 2$. Par conséquent :

$$S = k\,\text{Log}\,\Omega = k\,\text{Log}\,2 \qquad (124)$$

Au contraire, lorsque $T \rightarrow 0$, $S \rightarrow 0$ car seul le niveau le plus bas est occupé, d'où $\Omega = 1$. Nous retrouvons, dans cet exemple particulier, la limite prédite par le troisième principe de la thermodynamique.

L'énergie libre est donnée par l'équation (103) :

$$F = -kT\,\text{Log}\,\mathcal{Z} = -kT\,\text{Log}\,(1 + e^{-\varepsilon/kT}) \qquad (125)$$

6.6.2 L'oscillateur harmonique à une dimension

Un modèle d'oscillateur harmonique à une dimension peut être utilisé pour décrire les vibrations d'une molécule autour de sa position d'équilibre ou tout autre phénomène physique dont l'énergie potentielle est une forme quadratique de la coordonnée. En particulier, on peut l'utiliser comme approximation pour traiter les oscillations de faible amplitude d'un système au voisinage de sa position d'équilibre, x_0, si son énergie potentielle coïncide à peu près avec la parabole osculatrice en x_0. Ainsi, si $\mathcal{U}_P(x)$ est l'énergie potentielle du système, on peut faire un développement de Taylor de $\mathcal{U}_P(x)$ au voisinage du point x_0, point où elle est minimum :

$$\mathcal{U}_P(x) = \mathcal{U}_P(x_0) + (x - x_0)\left(\frac{d\mathcal{U}_P(x)}{dx}\right)_{x=x_0} + \frac{1}{2}(x - x_0)^2\left(\frac{d^2\mathcal{U}_P(x)}{dx^2}\right)_{x=x_0} + \ldots \qquad (126)$$

Or $\left(\frac{d\mathcal{U}_P(x)}{dx}\right)_{x=x_0} = 0$ car $\mathcal{U}_P(x)$ est minimum en x_0. En choisissant l'origine des coordonnées en x_0 et celle des énergies en $\mathcal{U}_P(x_0)$, on voit que l'énergie potentielle est de la forme : $\frac{1}{2}Kx^2$+ *termes d'ordre supérieurs*. Si, dans le domaine considéré, ceux-ci sont

négligeables par rapport au terme $\frac{1}{2}Kx^2$, on peut utiliser un oscillateur harmonique à une dimension pour modéliser l'évolution du système. Les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique à une dimension sont non dégénérés et donnés par l'équation (4) du chapitre 2 :

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\,\omega \quad \text{où} \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{127}$$

La fonction de partition vaut :

$$\mathcal{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\,\omega} \tag{128}$$

ou :

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta\frac{\hbar\,\omega}{2}} \left(\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta n \hbar\,\omega) \right) \tag{129}$$

L'expression entre parenthèses est une progression géométrique de raison $r = e^{-\beta\hbar\,\omega}$.

> ***Remarque.*** La somme $\mathcal{S}$ d'une progression géométrique de raison r, dont le premier terme vaut a , s'évalue de la manière suivante :
>
> $$\mathcal{S} = a + ar + \ldots + ar^n \tag{130}$$
> $$r\mathcal{S} = ar + ar^2 + \ldots + ar^{n+1} \tag{131}$$
>
> La différence entre (130) et (131) donne :
>
> $$\mathcal{S}(1-r) = a(1-r^{n+1}) \quad \text{ou} \quad \mathcal{S} = a\frac{1-r^{n+1}}{1-r} \tag{132}$$
>
> Si $| r |< 1$ et $n \to \infty$, on a :
>
> $$\mathcal{S} \to \frac{a}{1-r} \tag{133}$$

Comme $r = e^{-\beta\hbar\,\omega} < 1$, nous pouvons appliquer le résultat (133) au calcul de $\mathcal{Z}$ (équation 129). Cela conduit à :

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta\frac{\hbar\,\omega}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\,\omega}} = \frac{1}{e^{\beta\frac{\hbar\,\omega}{2}} - e^{-\beta\frac{\hbar\,\omega}{2}}} = \frac{1}{2\,\mathrm{sh}\,(\beta\frac{\hbar\,\omega}{2})} \tag{134}$$

Calculons à présent quelques quantités thermodynamiques :

$$<E> = -\frac{\partial \,\mathrm{Log}\, \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \frac{\hbar\,\omega}{2} \frac{e^{\beta\frac{\hbar\,\omega}{2}} + e^{-\beta\frac{\hbar\,\omega}{2}}}{e^{\beta\frac{\hbar\,\omega}{2}} - e^{-\beta\frac{\hbar\,\omega}{2}}} = \frac{\hbar\,\omega}{2} \coth \beta\frac{\hbar\,\omega}{2} \tag{135}$$

ou :

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\,\omega}{2} \coth \frac{\hbar\,\omega}{2kT} \tag{136}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}\right)_V = k\left(\frac{\hbar\,\omega}{2kT}\right)^2 \frac{1}{\mathrm{sh}^2 \frac{\hbar\,\omega}{2kT}} \tag{137}$$

Les fluctuations relatives de l'énergie ne sont pas faibles (nous avons un système à un degré de liberté). Elles valent :

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{kT}{\langle E \rangle}\sqrt{\frac{C_V}{k}} = \frac{1}{\mathrm{ch}\,\frac{\hbar\,\omega}{2kT}} \tag{138}$$

L'entropie est égale à :

$$S = k(\,\mathrm{Log}\,\mathcal{Z} + \beta \langle E \rangle) = k\left[-\,\mathrm{Log}\,(2\,\mathrm{sh}\,\frac{\hbar\,\omega}{2kT}) + \frac{\hbar\,\omega}{2kT}\coth\frac{\hbar\,\omega}{2kT}\right] \tag{139}$$

et l'énergie libre à :

$$F = -kT\,\mathrm{Log}\,\mathcal{Z} = kT\,\mathrm{Log}\,\left(2\,\mathrm{sh}\,\frac{\hbar\,\omega}{2kT}\right) \tag{140}$$

6.6.3 Particule libre dans une boîte cubique

Il est intéressant de calculer la fonction de partition d'une particule libre dans une boîte cubique car elle est à la base du calcul des propriétés d'un gaz parfait. Les niveaux d'énergie à une particule sont donnés par l'équation (6) du chapitre 2 :

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \tag{141}$$

où n_x, n_y et n_z sont des entiers strictement positifs. Posons : $\varepsilon_0 = \dfrac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$. La fonction de partition s'écrit :

$$\zeta = \sum_{n_x=1}^{\infty}\sum_{n_y=1}^{\infty}\sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{\varepsilon_0(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{kT}\right] \tag{142}$$

Dans cette section, la fonction de partition correspondant à une particule est représentée par le symbole ζ, plutôt que par $\mathcal{Z}$ qui sera utilisé pour la fonction de partition totale du gaz.

Remarque. n_x, n_y et n_z varient de manière indépendante de la valeur 1 à l'infini. Cela permet de générer tous les micro-états possibles. La fonction de partition $\mathcal{Z}$ est, par définition, la somme sur tous ces micro-états du facteur de Boltzmann. Parmi les combinaisons n_x, n_y et n_z rencontrées au cours de la sommation, certaines peuvent correspondre à un même niveau d'énergie si celui-ci est dégénéré. Cette manière de procéder, où l'on somme sur tous les micro-états, est plus simple que celle qui consiste à chercher la dégénérescence de chaque niveau, puis à sommer le facteur de Boltzmann correspondant ($\sum_r \sum_{\{j\}}$). Le résultat des deux façons de procéder est bien entendu identique.

Comme n_x, n_y et n_z peuvent varier de manière indépendante, on peut fixer deux d'entre eux, n_x et n_y par exemple, et faire la somme sur le troisième. Puis, on peut fixer n_x et sommer sur n_y. Enfin, on somme sur le dernier nombre quantique. On peut donc écrire (142) sous la forme :

$$\zeta = \left(\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_0 n_x^2}{kT}} \right) \left(\sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_0 n_y^2}{kT}} \right) \left(\sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_0 n_z^2}{kT}} \right) \tag{143}$$

Lorsque la température n'est pas trop proche du zéro absolu (gaz parfait classique), nous avons déjà fait remarquer (section 2.1.3) que les niveaux d'énergie étaient très rapprochés comparés à l'énergie d'agitation thermique des particules constituant le gaz. Par conséquent, dans l'équation (143), nous pouvons remplacer, avec une excellente approximation, les sommes portant sur les nombres quantiques par des intégrales allant de zéro à l'infini :

$$\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-n_x^2 \frac{\varepsilon_0}{kT}} \approx \int_0^{\infty} e^{-x^2 \frac{\varepsilon_0}{kT}} dx \tag{144}$$

Cette intégrale peut être évaluée analytiquement (*cf.* annexe A3.3). Elle vaut $\sqrt{\dfrac{\pi kT}{4\varepsilon_0}}$. D'où :

$$\zeta = \left(\frac{\pi kT}{4\varepsilon_0} \right)^{3/2} = \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \tag{145}$$

Calculons les grandeurs thermodynamiques associées à ce système :

$$<E> = kT^2 \frac{\partial \operatorname{Log} \mathcal{Z}}{\partial T} = \frac{3}{2} kT \tag{146}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial <E>}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} k \tag{147}$$

$$F = -\frac{3}{2} kT \operatorname{Log} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) - kT \operatorname{Log} V \tag{148}$$

$$\begin{aligned} S &= k(\operatorname{Log} \mathcal{Z} + \beta <E>) \\ &= k \operatorname{Log} V + \frac{3}{2} k \operatorname{Log} T + \frac{3}{2} k \operatorname{Log} \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) + \frac{3}{2} k \end{aligned} \tag{149}$$

enfin :

$$<P> = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{kT}{V} \tag{150}$$

6.6.4 Rotation d'une molécule diatomique hétéronucléaire

On peut parfois considérer une molécule diatomique comme un rotateur rigide dont le moment d'inertie par rapport à un axe passant par son centre de masse est égal à $\mathcal{I}$.

Comme c'est le cas pour un oscillateur harmonique, les niveaux d'énergie associés à cette rotation sont quantifiés et ont pour valeur :

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2\mathcal{I}} J(J+1) \tag{151}$$

où J désigne le nombre quantique associé à la rotation de la molécule, *i.e.* au moment angulaire total, $\mathbf{J}$, de celle-ci. La quantité J ne peut prendre que des valeurs entières, positives, ou nulles. Chaque niveau d'énergie est dégénéré : $g_J = 2J + 1$. Cette dégénérescence provient de la projection du moment angulaire sur l'axe z, J_z, qui varie de $-J$ à $+J$ par saut d'une unité. Ceci est tout à fait équivalent au problème du moment orbital, caractérisé par les deux nombres quantiques l et m, que nous avons évoqué dans la section 2.1.1. Chaque niveau d'énergie est dégénéré g_J fois car, dans l'expression (151), E_J ne dépend pas de J_z.

Remarque. En mécanique classique, l'énergie d'un rotateur rigide vaut $\frac{\mathbf{J}^2}{2\mathcal{I}}$ où $\mathbf{J}$ est le moment angulaire total du rotateur. En mécanique quantique, on associe un opérateur à chaque observable classique. L'opérateur associé à l'énergie de rotation vaut $\frac{\mathbf{J}^2}{2\mathcal{I}}$. Ses valeurs propres, qui sont les résultats possibles d'une mesure faite sur le système, sont égales à $\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mathcal{I}}$ ce qui est précisément l'équation (151).

La fonction de partition du rotateur rigide s'écrit :

$$\mathcal{Z} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left[-\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mathcal{I}kT}\right] \tag{152}$$

Malheureusement, il n'est pas possible de calculer explicitement la valeur de cette somme et on ne peut le faire que numériquement. Néanmoins, pour illustration, nous allons étudier deux cas limites. L'un correspond à une température faible, l'autre à une température élevée. Lorsque la température est faible, *i.e.* si $kT \ll \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mathcal{I}}$, le terme qui contribue le plus à la somme est celui correspondant à $J = 0$. Cela signifie que le système a une très grande chance de se trouver dans l'état fondamental associé à la rotation. Dans cette situation, on peut se limiter aux deux premiers états, *i.e.* aux deux premiers termes de la somme (152). On trouve :

$$\mathcal{Z} \approx 1 + 3\exp\left(-\frac{\hbar^2}{\mathcal{I}kT}\right) \quad \text{avec} \quad \frac{\hbar^2}{\mathcal{I}kT} \gg 1 \tag{153}$$

d'où :

$$<E>= kT^2 \frac{\partial \operatorname{Log} \mathcal{Z}}{\partial T} = \frac{\hbar^2}{\mathcal{I}} \frac{3e^{-\frac{\hbar^2}{\mathcal{I}kT}}}{1+3e^{-\frac{\hbar^2}{\mathcal{I}kT}}} \approx 3\frac{\hbar^2}{\mathcal{I}} e^{-\frac{\hbar^2}{\mathcal{I}kT}} \tag{154}$$

Lorsque $T \to 0$, $<E> \to 0$ (le système est dans son état fondamental). L'entropie est donnée par :

$$S = k \operatorname{Log} \mathcal{Z} + \frac{<E>}{T} = k\left(\operatorname{Log}\left(1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{\mathcal{I}kT}}\right) + 3\frac{\hbar^2}{\mathcal{I}kT}e^{-\frac{\hbar^2}{\mathcal{I}kT}}\right) \tag{155}$$

Or $\operatorname{Log}\left(1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{\mathcal{I}kT}}\right) \approx 3e^{-\frac{\hbar^2}{\mathcal{I}kT}}$. Ce terme est négligeable comparé à $\frac{<E>}{kT}$ car $\frac{\hbar^2}{\mathcal{I}kT} \gg 1$. D'où :

$$S \approx 3\frac{\hbar^2}{\mathcal{I}kT}e^{-\frac{\hbar^2}{\mathcal{I}kT}} \tag{156}$$

Lorsque $T \to 0$, on trouve $S \to 0$, en accord avec le troisième principe de la thermodynamique. Enfin :

$$C_V = \left(\frac{\partial <E>}{\partial T}\right)_V \approx 3k\left(\frac{\hbar^2}{\mathcal{I}kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar^2}{\mathcal{I}kT}\right) \tag{157}$$

$C_V \to 0$ quand $T \to 0$.

Examinons à présent la limite inverse, où $kT \gg \frac{\hbar^2}{2\mathcal{I}}$. Dans ce cas, un grand nombre de niveaux excités ($J \neq 0$) ont une probabilité non nulle d'être occupés. Comme pour l'exemple relatif à une particule libre dans une boîte cubique, on peut remplacer la somme sur J par une intégrale :

$$\mathcal{Z} = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)e^{-\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mathcal{I}kT}}dJ \approx \int_0^{\infty}(2J+1)e^{-\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mathcal{I}kT}}dJ \tag{158}$$

Si nous posons $x = J(J+1)$, on a $dx = (2J+1)dJ$, et :

$$\mathcal{Z} \approx \int_0^{\infty} e^{-\frac{\hbar^2}{2\mathcal{I}kT}x}dx = \frac{2\mathcal{I}kT}{\hbar^2} = \frac{2\mathcal{I}}{\beta\hbar^2} \tag{159}$$

Donc :

$$\operatorname{Log} \mathcal{Z} \approx -\operatorname{Log} \beta + \operatorname{Log} \frac{2\mathcal{I}}{\hbar^2} \tag{160}$$

et :

$$<E> = -\frac{\partial \operatorname{Log} \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta} = kT \tag{161}$$

Ainsi, lorsque $kT \gg \frac{\hbar^2}{2\mathcal{I}}$, l'énergie moyenne dans le mouvement de rotation est égale à kT.

6.6.5 Molécule hétéronucléaire dans une boîte cubique

Nous avons calculé précédemment la fonction de partition associée à certains degrés de liberté particuliers (appelés aussi modes) d'un atome ou d'une molécule : excitation électronique, translation, vibration et rotation. Lorsque certaines conditions sont remplies, les résultats obtenus peuvent être utilisés pour traiter des problèmes plus compliqués. C'est ce que nous allons faire maintenant en considérant une molécule hétéronucléaire qui possède deux niveaux moléculaires. Elle est enfermée dans une boîte cubique de côté L. Cette molécule peut vibrer le long de son axe de symétrie et peut tourner autour d'un axe passant par son centre de gravité. Pour pouvoir utiliser les résultats précédents, il faut que l'énergie totale de ce système, E, soit égale à la somme des énergies associées à chacun des modes étudiés :

$$E = E_e + E_t + E_v + E_R \tag{162}$$

où E_e, E_t, E_v et E_R sont respectivement les énergies électronique, de translation, de vibration et de rotation. L'équation (162) signifie physiquement que chaque mode est indépendant des autres, *i.e.* qu'il n'y a pas d'interaction entre eux. C'est une approximation qui peut être souvent suffisante pour décrire une situation réelle. Dans la réalité, on a souvent un couplage entre les différents modes ce qui rend impossible la décomposition donnée par l'équation (162). Par exemple, pour les modes de vibration et de rotation, il est clair que lorsque la molécule vibre, la distance entre les deux atomes de la molécule varie. Par conséquent, le moment d'inertie de l'ensemble change, ce qui modifie légèrement les niveaux d'énergie de rotation.

Dans le cas où l'équation (162) est satisfaite, la fonction de partition du système s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{\{\mathcal{M}\}} \exp\left[-\beta(E_e + E_t + E_v + E_R)\right] \\ &= \sum_{\{e\}} \sum_{\{t\}} \sum_{\{v\}} \sum_{\{R\}} \exp\left[-\beta(E_e + E_t + E_v + E_R)\right] \end{aligned} \tag{163}$$

où l'on somme sur tous les micro-états $\{\mathcal{M}\}$ possibles du système. Comme dans le cas d'une particule dans une boîte cubique, cette somme peut être décomposée en quatre sommes indépendantes portant sur l'ensemble des niveaux électroniques $\{e\}$, de translation $\{t\}$, de vibration $\{v\}$ et de rotation $\{R\}$. Par suite de l'additivité des énergies associées aux différents modes, on obtient :

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \left(\sum_{\{e\}} \exp(-\beta E_e)\right) \left(\sum_{\{t\}} \exp(-\beta E_t)\right) \\ &\times \left(\sum_{\{v\}} \exp(-\beta E_v)\right) \left(\sum_{\{R\}} \exp(-\beta E_R)\right) = \mathcal{Z}_e \mathcal{Z}_t \mathcal{Z}_v \mathcal{Z}_R \end{aligned} \tag{164}$$

La fonction de partition totale, $\mathcal{Z}$, peut être factorisée en un produit de quatre fonctions de partition correspondant aux différents modes : $\mathcal{Z}_e$, excitation électronique ; $\mathcal{Z}_t$, translation ; $\mathcal{Z}_v$, vibration et $\mathcal{Z}_R$, rotation. Chacune d'entre elles a été calculée précédemment, ce qui permet d'évaluer facilement $\mathcal{Z}$. Ce qui vient d'être fait sur un cas particulier est tout à fait général (*cf.* section 6.5.6). Lorsque l'on peut séparer l'énergie totale en une somme de plusieurs contributions indépendantes, correspondant à des modes plus simples, on peut factoriser la fonction de partition et l'on ramène alors la résolution d'un problème complexe à celle de plusieurs problèmes plus simples.

EXERCICES

1. Rapport de populations

On veut comparer le moment magnétique total de l'atome de gallium selon que celui-ci est dans les états $^2P_{1/2}$ ou $^2P_{3/2}$. Les atomes peuvent en effet se trouver dans l'une ou l'autre de ces configurations selon l'orientation spatiale de leur moment angulaire total. Les deux états $^2P_{1/2}$ sont les états d'énergie les plus bas. Les quatre états $^2P_{3/2}$ ont une énergie supérieure aux précédents de $\varepsilon = 0,102$ eV. Les atomes sont produits en chauffant du gallium dans un four à la température T. Un petit trou, percé dans la paroi, permet aux atomes de s'échapper pour former un faisceau atomique sur lequel les mesures sont faites.

1- Calculer la proportion d'atomes dans les états $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ à la température ambiante ($T = T_a$).

2- La température la plus élevée possible pour le four est d'environ $6T_a$. Que deviennent ces proportions ?

2. Atomes interstitiels

Considérons un solide cristallin monoatomique, formé de N atomes, maintenu à la température absolue T. Les atomes sont normalement placés aux nœuds du réseau. Un atome peut néanmoins se trouver dans une position interstitielle. Lorsque c'est le cas, son énergie est supérieure de ε à l'énergie qu'il aurait dans une position normale. Supposons qu'il y ait N atomes, N positions normales et N positions interstitielles. Chaque atome peut occuper soit une position normale (configuration A), soit une position interstitielle (configuration B).

1- Quel est le rapport $\dfrac{\mathcal{P}_A}{\mathcal{P}_B}$ des probabilités $\mathcal{P}_A$ et $\mathcal{P}_B$ de rencontrer ces deux configurations ?

2- a) Quelle est la probabilité de rencontrer une situation où n atomes interstitiels sont distribués d'une façon particulière bien définie, et où les n positions normales vides sont également distribuées d'une façon particulière bien définie ?

b) De combien de manières peut-on distribuer n atomes sur les N positions interstitielles possibles ? De combien de manières est-il possible de distribuer les n atomes manquants sur les N positions normales ?

c) En combinant les résultats a) et b), trouver l'expression de la probabilité $\mathcal{P}(n)$ pour que n positions interstitielles soient occupées par des atomes.

d) Déterminer la valeur $\widetilde{n}$ pour laquelle $\mathcal{P}(n)$ est maximale. (Pour trouver le résultat, on passera par $\operatorname{Log} \mathcal{P}(n)$).

3. Balance ultrasensible

On peut utiliser, en guise de balance ultrasensible, un ressort à quartz suspendu à un support fixe. Si l'on allonge le ressort d'une faible longueur x, une force de rappel de la forme $-\alpha x$ (où α est l'analogue de la raideur d'un ressort normal) se fait sentir. La balance baigne dans un milieu dont la température T est constante et l'accélération de la pesanteur vaut g. On suspend au ressort un très petit objet de masse m.

1- Donner la distribution de probabilité de l'élongation du ressort à l'équilibre. Calculer la fonction de partition $\mathcal{Z}$, ainsi que la probabilité d'obtenir une élongation donnée. Quelle est l'élongation moyenne $<x>$ du ressort ?

2- L'agitation thermique entraîne l'existence de fluctuations autour de cette valeur moyenne. La pesée perd sa signification physique si les fluctuations atteignent la valeur de l'élongation moyenne. Calculer l'amplitude des fluctuations thermiques. Quelle est la masse minimale m que l'on peut peser avec cette balance ?

4. Entropie de l'ensemble canonique

On cherche à comparer, pour un système A donné, d'énergie moyenne $<E>$ fixée, les valeurs moyennes S et S_0 de l'entropie que l'on obtient respectivement pour une distribution de probabilité $\mathcal{P}_r$ arbitraire et pour la distribution canonique $\mathcal{P}_r^{(0)} = \dfrac{e^{-\beta E_r}}{\mathcal{Z}}$ (avec $\mathcal{Z} = \sum_r e^{-\beta E_r}$).

1- Démontrer que $S - S_0 = k \sum_r \mathcal{P}_r \operatorname{Log} \frac{\mathcal{P}_r^{(0)}}{\mathcal{P}_r}$.

2- En utilisant l'inégalité $\operatorname{Log} x \leqslant x - 1$, que l'on démontrera, montrer que $S_0 \geqslant S$. Conclusions ?

5. Gaz parfait dans le champ de pesanteur

On considère un récipient conique de hauteur H, dont la base circulaire de rayon R est horizontale et parallèle au sol. Le sommet du cône repose sur le sol et le récipient contient une mole d'un gaz parfait de masse m à la température T. On suppose que la hauteur H du cône est suffisamment grande pour que l'on ne puisse pas négliger les effets de la pesanteur. Calculer la distribution en impulsion du gaz. Conclusions.

6. Centrifugation d'un gaz parfait

Un cylindre de rayon $\mathcal{R}$ et de hauteur H contient une mole de gaz parfait à la température constante T. On fait tourner le cylindre autour de son axe à la vitesse angulaire ω. On admettra qu'en régime permanent une molécule située à une distance r de l'axe de rotation est soumise à une accélération radiale de module $\omega^2 r$.

1- Calculer la fonction de partition et la pression $P(r)$ du gaz.

2- Calculer le rapport des pressions $P(r)/P(0)$ pour un cylindre de 25cm de rayon, tournant à 3 000 tours minute, et rempli d'oxygène à la température $T = 300$K. (La masse molaire de l'oxygène est $M = 32\,10^{-3}$ kg mole^{-1})

7. Théorie de Brillouin

On se propose de déterminer l'équation d'état d'une substance paramagnétique, *i.e.* la relation existant entre le moment magnétique total M de la substance, sa température T et l'induction magnétique B dans laquelle le solide est plongé. Soit $\mathbf{J}$ le moment cinétique total d'un ion paramagnétique et J le nombre quantique associé. J peut être entier ou demi-entier. Plongés dans l'induction magnétique uniforme B, dirigée selon l'axe Oz, les ions peuvent occuper $(2J + 1)$ niveaux d'énergie non dégénérés numérotés par l'indice m qui peut varier de $-J$ à $+J$ par saut d'une unité. L'énergie du niveau m s'écrit : $\varepsilon_m = m\mathcal{G}\mu_B B$, où $\mathcal{G}$ représente une constante numérique, caractéristique de l'ion paramagnétique considéré, appelée facteur de Landé, et μ_B est une autre constante qui est appelée le magnéton de Bohr. Si l'on néglige toute interaction mutuelle entre les ions :

1- Quelle est la probabilité $\mathcal{P}_m$ pour qu'un ion soit sur le niveau m ? En déduire le nombre d'ions, N_m, dont l'énergie est égale à ε_m. (On pourra poser $x = \dfrac{\mathcal{G}\mu_B B}{kT}$).

2- Calculer la fonction de partition $\mathcal{Z}$ des ions paramagnétiques.

3- L'énergie d'interaction entre le moment magnétique d'un ion et le champ d'induction magnétique B s'expriment par $\varepsilon = -\mathbf{MB}$. La projection M_z du moment magnétique d'un ion dans l'état m vaut $M_z = -m\mathcal{G}M_B$. Calculer la projection M_z du moment magnétique de la substance. En déduire le moment magnétique moyen $<M_z>$ d'un ion suivant Oz.

4- Étudier les variations de M_z en fonction de x et les cas particuliers a) $x \to \infty$ et b) $x \to 0$. Montrer que pour $x \to 0$, on retrouve la loi de Curie : $M_z = (\mathcal{C}B/T)$. Calculer $\mathcal{C}$.

8. Vibrations d'un solide, modèle d'Einstein

Le mouvement dans une direction d'un atome ou d'un ion appartenant à un solide peut, en première approximation, être assimilé à un mouvement d'oscillateur harmonique isotrope. L'atome peut vibrer dans trois directions indépendantes.

1- Écrire la fonction de partition $\mathcal{Z}$ d'un atome du solide (utiliser pour cela les résultats de l'exercice 2 du chapitre 2). Calculer $\mathcal{Z}$ en remarquant que son expression peut se décomposer en un produit de séries qui ont été calculées dans ce chapitre.

2- Dans le modèle d'Einstein, on admet que tous les atomes vibrent avec la même pulsation ω. Soit N, le nombre d'atomes ou ions du solide considéré. Exprimer l'énergie interne E du solide en fonction de N, $\mathcal{Z}$ et de la température T du solide. Calculer E et l'énergie moyenne de vibration $<E>$ d'un atome. Quelle est l'énergie de vibration d'un atome suivant un axe ?

3- Calculer la capacité calorifique molaire C_V du solide. Étudier les variations, en fonction de la température, de E et de C_V. Les représenter graphiquement (on pourra définir une quantité : $\theta = \dfrac{\hbar\omega}{k}$, qui a les dimensions d'une température)

9. Vibration d'une molécule

On s'intéresse au mouvement de vibration des molécules d'un gaz parfait diatomique.

1- Calculer la fonction de partition ainsi que la capacité calorifique molaire du gaz sachant que les vibrations peuvent être considérées comme harmoniques.

2- Calculer la capacité calorifique molaire à la température T des gaz suivants dont on donne les températures caractéristiques de vibration $\theta = \dfrac{\hbar\,\omega}{k}$:

$$H_2 \to 6\,140 \text{ K}\,; \quad HCl \to 4\,300 \text{ K}\,; \quad Cl_2 \to 810 \text{ K}\,; \quad T = 300 \text{ K}.$$

10. Estimation de l'erreur commise sur le calcul de $\mathcal{Z}$

Dans le calcul de la fonction de partition d'une particule libre dans une boîte cubique, la somme discrète est remplacée (équation 144) par une intégrale. On se propose d'estimer l'erreur commise dans cette approximation. Pour cela on utilise la formule de sommation d'Euler-Mac-Laurin :

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x)dx + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f'''(0) + \ldots$$

1- Montrer que l'on peut définir une température θ_{tr} caractéristique du mouvement de translation de la particule dans la boîte. Estimer cette température pour un atome d'hélium contenu dans un récipient cubique de 10 cm de côté. La masse molaire de l'hélium est égale à $4\,10^{-3}$ Kg mole^{-1}.

2- Montrer, en utilisant la formule d'Euler-Mac-Laurin, que l'équation (145) reste toujours valable.

11. Mouvement de vibration

Contrairement au cas de la fonction de partition de translation, nous avons vu, dans la section 6.6.2, que l'on peut calculer exactement la fonction de partition associée à un mouvement de vibration harmonique (équation 134). Il est donc intéressant de comparer ce résultat à celui que l'on obtiendrait en remplaçant la série représentant $\mathcal{Z}$ par une intégrale. Calculer $\mathcal{Z}$ en utilisant cette approximation et en déduire C_V. Dans quel domaine physique cette approximation est-elle valable ?

12. Rotation des molécules

1- De la même manière que nous avons défini des températures caractéristiques pour la translation et pour la vibration, nous pouvons poser : $\theta_{\text{ rot}} = \dfrac{\hbar^2}{2\mathcal{I}k}$, que nous appellerons température caractéristique de la rotation. On donne les valeurs de $\theta_{\text{ rot}}$ suivantes pour quelques molécules diatomiques : $OH \to 27,5$ K ; $HD \to 63$ K ; $CO \to 2,8$ K. Expliquer pourquoi on peut considérer que la capacité calorifique molaire de rotation des gaz diatomiques a une valeur constante dans pratiquement tout le domaine de température du gaz.

2- Il est intéressant d'essayer d'estimer, tout comme nous l'avons fait dans le cas de la translation, l'erreur que l'on fait dans le calcul de $\mathcal{Z}$ en remplaçant la somme discrète par une intégrale (équation 158). Pour cela on peut utiliser la formule d'Euler-Mac-Laurin que nous avons donnée dans l'exercice 10. Grâce à elle on peut exprimer la fonction de partition de rotation de la molécule diatomique comme un développement en puissances de la variable $u = \dfrac{\theta_{\text{ rot}}}{T}$. Calculer $\mathcal{Z}$, puis C_V, jusqu'au second ordre. En utilisant les valeurs de $\theta_{\text{ rot}}$ données dans la première question, déterminer à partir de quelle température C_V diffère de R de moins de 1 %.

Chapitre 7

Le gaz parfait classique

Un gaz parfait est un système constitué de particules sans interaction. Lorsque la température du gaz est suffisamment grande, et le système assez dilué, on peut décrire le comportement des particules par la mécanique classique. Dans ce cas, on dit qu'il s'agit d'un *gaz parfait classique*. Cette idéalisation est très utilisée en physique statistique pour modéliser le comportement des gaz réels dont la température n'est pas trop proche du zéro absolu et dont la pression n'est pas trop grande. Pour fixer les idées, disons qu'une mole d'hélium à la température et à la pression ordinaires constitue un bon exemple de gaz parfait classique. Nous préciserons exactement les conditions d'application de ce modèle dans le chapitre 9. Nous avons déjà étudié certains aspects du gaz parfait classique dans les chapitres 5-6. Nous avons vu, en particulier, qu'il faut ajouter à la théorie purement classique des ingrédients qui sont des reliquats d'effets quantiques toujours présents même si les nombres quantiques mis en jeu sont grands. Il s'agit d'une part de la dégénérescence due au spin des particules, et, d'autre part, de leur indiscernabilité dont il est indispensable de tenir compte pour éviter le paradoxe de Gibbs.

7.1 CALCUL QUANTIQUE

Considérons N particules indiscernables, indépendantes et de spin nul, dans une boîte cubique de côté L. Comme les particules sont indépendantes, l'énergie du système est égale à la somme des énergies cinétiques de chaque particule. La fonction de partition du système total, ζ, peut alors être obtenue à partir de la fonction de partition ζ d'une particule libre dans une boîte cubique. Nous avons évalué cette dernière dans la section 6.6.3. Si les particules étaient discernables, ζ serait égale à ζ^N. Lorsque la probabilité

d'occupation d'un niveau à une particule est faible, ce qui est le cas pour un gaz classique, l'indiscernabilité des particules implique une réduction d'un facteur égal à $N!$ (*cf.* section 5.4) du nombre de micro-états accessibles. Cela provient de ce que les configurations associées aux $N!$ permutations possibles des N particules ne doivent conduire qu'à un seul micro-état. Par conséquent :

$$\boxed{\mathcal{Z} = \frac{\zeta^N}{N!}} \tag{1}$$

Exemple. Afin de bien comprendre le sens physique du facteur $N!$ intervenant dans l'expression (1), considérons l'exemple très simple où l'on a deux particules discernables a et b sans interaction et deux niveaux d'énergie, E_1 et E_2. La fonction de partition s'écrit :

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\mathcal{M}_2\}} e^{-\beta(E_i + E_j)} \tag{2}$$

où la somme porte sur l'ensemble $\{\mathcal{M}_2\}$ de tous les microétats à deux particules ($i, j = 1$ ou 2). Les particules étant discernables et sans interaction, elles peuvent occuper les niveaux d'énergie à une particule, E_i, de façon complètement indépendante. Par conséquent :

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\mathcal{M}_2\}} e^{-\beta(E_i + E_j)} = \left(\sum_{\{\mathcal{M}_1\}} e^{-\beta E_i}\right)\left(\sum_{\{\mathcal{M}_1 1\}} e^{-\beta E_j}\right) = \zeta_a \zeta_b \tag{3}$$

où $\{\mathcal{M}_1\}$ est l'ensemble des microétats à une particule. Les quantités $\mathcal{Z}_a$ et $\mathcal{Z}_b$ sont les fonctions de partition associées aux particules a et b, respectivement. Les configurations représentées sur la figure 1a, pour $E_1 \neq E_2$, sont différentes lorsque les deux particules sont discernables. Ce n'est pas le cas si les deux particules sont indiscernables et on ne doit compter alors qu'une seule configuration. Par conséquent, si $E_1 \neq E_2$, le nombre de configurations qui sont accessibles aux particules indiscernables doit être divisé par 2 ! =2. Pour N particules placées sur N niveaux différents, le facteur de réduction serait égal à $N!$. Le raisonnement précédent présente néanmoins une faille. En effet, il peut exister des configurations où plusieurs particules sont sur le même niveau d'énergie. Dans ce cas, le facteur de réduction $N!$ est incorrect. Pour illustrer ce point, reprenons l'exemple des deux particules exposé ci-dessus. Si $E_1 = E_2$ on a une seule configuration (figure 1b), que les particules soient discernables ou non. Il n'y a donc pas 2 ! micro-états en moins pour cette configuration particulière. Pour un gaz classique, il se trouve que la probabilité pour qu'un niveau d'énergie donné soit occupé par une particule est petite comparée à l'unité car le nombre de micro-états disponibles est généralement bien supérieur au nombre de particules (rappelons que pour un gaz parfait le nombre de micro-états dont l'énergie est inférieure à E croît comme $E^{3N/2}$). Comme la probabilité pour qu'il y ait plusieurs particules sur un niveau d'énergie dégénéré peut être négligée, le nombre de micro-états d'un système de N particules indiscernables est $N!$ fois plus petit que celui d'un système de particules discernables. L'erreur commise provenant d'une occupation multiple d'un ou plusieurs niveaux est tout à fait négligeable. Pour illustrer ce dernier point, considérons le problème suivant où l'on met, au hasard, deux boules différentes dans N boîtes différentes (on est autorisé à mettre deux boules dans la même boîte). Il y a N choix différents pour chaque boule, soit au total N^2 configurations. Parmi celles-ci, $N(N-1)$ correspondent à la situation où les deux boules sont dans des boîtes différentes. Il y a donc $N^2 - N(N-1) = N$ configurations où les deux boules sont dans la même boîte.

Parmi toutes les configurations possibles nous avons donc une probabilité égale à $\frac{1}{N}$ pour qu'il y ait occupation double. Lorsque N est très grand, cette probabilité devient extrêmement faible.

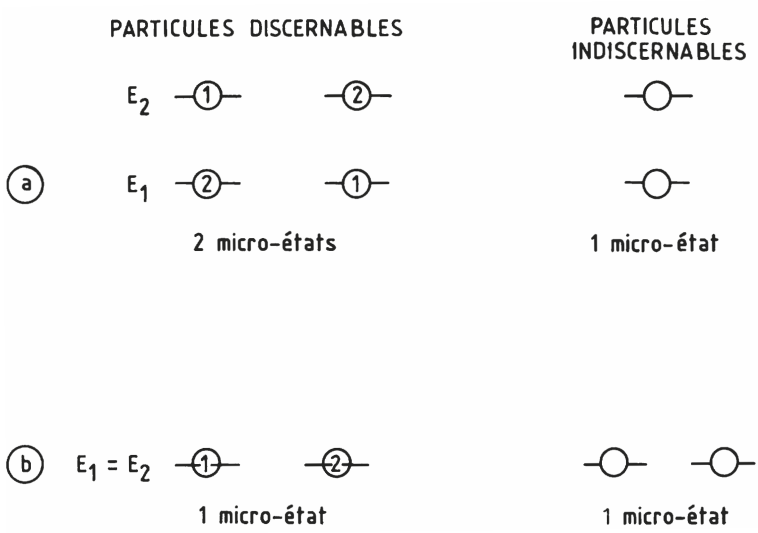


Figure 7.1

La fonction de partition, $\mathcal{Z}$, d'un système constitué de N particules indiscernables est donnée par l'expression (1). En utilisant pour $\mathcal{Z}$ l'équation (6.145), on obtient :

$$\mathcal{Z} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2} \frac{V^N}{N!} \tag{4}$$

d'où :

$$\text{Log}\,\mathcal{Z} = N\left[\text{Log}\,V + \frac{3}{2}\,\text{Log}\,\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) - \frac{3}{2}\,\text{Log}\,\beta\right] - \text{Log}\,N! \tag{5}$$

Comme N est très grand, la formule de Stirling permet d'évaluer Log $N!$. Cela conduit finalement à l'expression :

$$\text{Log}\,\mathcal{Z} = N\left[\text{Log}\,\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\,\text{Log}\,\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) - \frac{3}{2}\,\text{Log}\,\beta + 1\right] \tag{6}$$

La fonction de partition dépend de β (*i.e.* de T), V et N. À partir de l'expression (6) et des résultats du chapitre 6, nous pouvons calculer toutes les quantités thermodynamiques :

$$<E> = -\frac{\partial\,\text{Log}\,\mathcal{Z}}{\partial\beta} = \frac{3}{2}\frac{N}{\beta} = \frac{3}{2}NkT \tag{7}$$

On trouve que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température (loi de Joule). On a aussi :

$$C_V = \left(\frac{\partial <E>}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}Nk \tag{8}$$

$$P = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \operatorname{Log} \mathcal{Z}}{\partial V} = \frac{1}{\beta}\frac{N}{V} = \frac{NkT}{V} \tag{9}$$

soit :

$$PV = NkT = \frac{2}{3} <E> \tag{10}$$

C'est l'équation d'état d'un gaz parfait. L'entropie est donnée par :

$$S = k(\operatorname{Log} \mathcal{Z} + \beta <E>) = k \operatorname{Log} \mathcal{Z} + \frac{<E>}{T} \tag{11}$$

soit :

$$S = Nk \left[\operatorname{Log} \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \operatorname{Log} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right) + \frac{5}{2} \right] \tag{12}$$

C'est l'équation de Sackur Tétrode dont nous avons déjà parlé au chapitre 5 (équation 5.70). Enfin, le potentiel chimique est donné par :

$$\mu = -kT\frac{\partial \operatorname{Log} \mathcal{Z}}{\partial N} = -kT\operatorname{Log}\frac{V}{N}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} = kT\operatorname{Log}\frac{N}{V} - kT\operatorname{Log}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \tag{13}$$

La quantité $\frac{N}{V}$ est la concentration du gaz (nombre de particules par unité de volume). Compte tenu de l'expression (13), μ augmente lorsque la concentration augmente. Dans un milieu inhomogène, les particules ont tendance à aller des zones de grand μ vers les zones de faible μ. Les particules vont donc aller des zones de grande concentration vers les zones de basse concentration. C'est ce que l'on observe lorsque l'on mélange de l'eau et du vin par exemple. C'est aussi pour cette raison qu'un liquide se dilue dans un solvant. Nous obtenons les mêmes résultats que dans le chapitre 5 où nous avons utilisé l'ensemble microcanonique. Cependant, l'utilisation de l'ensemble canonique et de la fonction de partition rend la résolution du problème plus aisée. C'est pour cette raison que l'on préfère souvent l'ensemble canonique à l'ensemble microcanonique pour décrire les systèmes constitués d'un grand nombre de particules. De plus, il est souvent plus facile expérimentalement de fixer la température d'un système plutôt que son énergie.

> ***Remarque.*** Les résultats précédents ont été obtenus en supposant que le volume était une boîte cubique. On peut montrer, et nous l'admettrons, que ces résultats sont indépendants de la forme du récipient.

7.2 CALCUL CLASSIQUE

Dans la section précédente, nous avons évalué $\mathcal{Z}$ à partir des micro-états quantiques d'une particule libre dans une boîte cubique. Nous allons reprendre ce calcul en utilisant la physique statistique classique. Pour cela, nous allons considérer une particule libre enfermée dans un volume V quelconque. Pour calculer sa fonction de partition $\mathcal{Z}$, il faut sommer le facteur de Boltzmann, $e^{-\beta E}$, sur tous les micro-états du système. Considérons un élément de volume $d\mathbf{r}\, d\mathbf{p}$ de l'espace de phase, où $\mathbf{r}$ est compris entre $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$, et $\mathbf{p}$ entre $\mathbf{p}$ et $\mathbf{p}+d\mathbf{p}$. L'énergie de la particule contenue dans l'élément de volume $d\mathbf{r}\, d\mathbf{p}$ vaut :

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \tag{14}$$

Le nombre de micro-états qui ont cette énergie est égal au volume $d\mathbf{r}d\mathbf{p}$ divisé par h^3. La fonction de partition $\mathcal{Z}$ vaut donc :

$$\zeta = \int \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{h^3} e^{-\dfrac{\mathbf{p}^2}{2mkT}} \tag{15}$$

où l'intégrale, qui est sextuple, est prise sur tout l'espace de phase accessible au système. Cela correspond au volume V accessible au gaz et à toutes les impulsions possibles $\mathbf{p}$.

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{h^3} \iiint_V d\mathbf{r} \iiint d\mathbf{p}\; e^{-\dfrac{\mathbf{p}^2}{2mkT}} \tag{16}$$

La première intégrale triple est simple à évaluer :

$$\iiint_V d\mathbf{r} = V \tag{17}$$

Pour la seconde, on peut se placer en coordonnées sphériques et utiliser les résultats de l'annexe A3.3. Par conséquent :

$$\iiint d\mathbf{p} e^{-\dfrac{\mathbf{p}^2}{2mkT}} = 4\pi \int_0^\infty p^2 dp e^{-\dfrac{p^2}{2mkT}} = (2\pi mkT)^{3/2} \tag{18}$$

Nous aurions aussi pu évaluer cette intégrale en coordonnées cartésiennes :

$$\begin{aligned}\int d\mathbf{p} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mkT}} &= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp_x e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}}\right)\left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp_y e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}}\right)\left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp_z e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}}\right)\\ &= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp_x e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}}\right)^3 = (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}\end{aligned} \tag{19}$$

On obtient finalement :

$$\zeta = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V = \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} V \tag{20}$$

en se souvenant que $\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$. Ce résultat est identique à l'expression (6.145) que nous avons obtenue dans la section précédente. Les deux méthodes conduisent aux mêmes résultats tant pour $\mathcal{Z}$ que pour les quantités thermodynamiques.

7.3 VALIDITÉ DE L'APPROXIMATION CLASSIQUE

Ce point sera examiné en détails au chapitre 9 lors de l'étude des gaz parfaits quantiques mais nous allons néanmoins préciser dès maintenant quelques conditions qui permettent de considérer qu'un gaz parfait suit les lois de la mécanique statistique classique. En mécanique quantique, nous savons qu'à chaque particule de masse m, d'énergie ε et d'impulsion p, est associée une onde dont la longueur d'onde λ (dite *longueur d'onde de de Broglie*) est donnée par l'expression suivante :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m\varepsilon}} \tag{21}$$

Pour que l'évolution dynamique des particules puisse être décrite par la mécanique classique, il faut que le caractère ondulatoire du corpuscule, qui se traduit en particulier par l'existence d'interférences, puisse être négligé. Les phénomènes d'interférences sont négligeables si la distance d séparant deux particules est bien supérieure à λ ($d \gg \lambda$). Si d est de l'ordre de λ, les phénomènes d'interférences sont importants et on ne peut plus utiliser une description classique pour décrire le système. S'il y a N particules dans le volume V, la distance moyenne entre deux d'entre elles peut être estimée en supposant que le volume est divisé en petits cubes de coté d dont le centre est occupé par une particule. Alors :

$$Nd^3 = V \quad \text{soit} \quad d = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \tag{22}$$

L'énergie moyenne d'une particule est donnée par :

$$<\varepsilon>= \frac{<E>}{N} = \frac{3}{2}kT \tag{23}$$

La condition $d \gg \lambda$ s'écrit donc :

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} >> \frac{h}{\sqrt{3mkT}} \quad \text{soit} \quad \frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{3mkT}\right)^{3/2} \ll 1 \tag{24}$$

Par conséquent, un gaz parfait a un comportement classique si la concentration des particules, $\dfrac{N}{V}$, est faible, si la masse m de celles-ci est grande ou si la température T est élevée.

Exemples.

- Considérons de l'hélium à 273 K dont la concentration $\dfrac{N}{V}$ est égale à 10^{26} atomes par m^3 (la pression $P = 3,76\,10^5$ Pascals). On a $d = 2,15\,10^{-9}$ m. La masse molaire de l'hélium est $\sim 4\,10^{-3}$ kg. Donc $m = 6,64\,10^{-27}$ kg. L'énergie cinétique moyenne vaut $<\varepsilon>= 5,65\,10^{-21}$ J,

et : $\lambda = \dfrac{h}{\sqrt{2m < \varepsilon >}} = 7,65\,10^{-11}$ m. On obtient $d \gg \lambda$ ce qui implique que ce gaz doit avoir un comportement classique. Ceci est confirmé par l'expérience. Pour d'autres gaz, la masse m des particules est encore plus grande et l'approximation encore meilleure.

- La température d'ébullition normale de l'hélium est de 4,2 K. Même si les interactions entre les atomes pouvaient être négligées, on ne pourrait pas appliquer la mécanique classique. En effet, il y a $2\,10^{28}$ atomes par m^3 dans le liquide, donc $d = 3,7\,10^{-10}$ m à 4,2 K. Par conséquent $d \sim \lambda$ et un tel liquide a un comportement quantique.
- Considérons les électrons de conduction d'un métal. Sous de nombreux aspects, on peut considérer qu'ils forment un gaz parfait. S'il y a un électron de conduction par atome $\dfrac{N}{V} \approx 10^{29}$ et $d \sim 2\,10^{-10}$ m. Comme la masse de l'électron vaut $m = 9,1\,10^{-31}$ kg, on en déduit qu'à $T = 273$ K : $\lambda \approx 6,5\,10^{-9}$ m. Un tel gaz ne peut pas être considéré comme classique à cause de la faible masse de l'électron.

Voyons à présent quelques conséquences directes de la condition (24) :
1- Un comportement classique signifie que le nombre d'occupation moyen d'un micro-état d'énergie ε est très faible. En effet, la probabilité d'avoir un micro-état d'énergie ε est donnée par :

$$\mathcal{P} = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{\mathcal{Z}} = \frac{1}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} e^{-\beta\varepsilon} \tag{25}$$

S'il y a N particules, le nombre d'occupation moyen $<n_\varepsilon>$ d'un micro-état d'énergie ε vaut :

$$<n_\varepsilon>= N\mathcal{P} = \frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} e^{-\beta\varepsilon} \tag{26}$$

La condition (24) signifie que $<n_\varepsilon>\ll 1$. La probabilité d'occuper un micro-état particulier est très faible. Ceci provient de ce qu'il y a beaucoup plus de micro-états que de particules. Ceci justifie en particulier le facteur $N!$, intervenant dans le calcul de la fonction de partition totale $\mathcal{Z}$, qui n'est exact, on l'a vu plus haut, que lorsque la probabilité d'occupation multiple des niveaux est négligeable.
2- Lorsque l'approximation classique est valable, les nombres quantiques mis en jeu sont grands. Reprenons l'exemple d'un gaz parfait dans une boîte cubique pour illustrer ce point. Les niveaux d'énergie de particule individuelle sont donnés par l'équation (141) du chapitre 6. Si nous prenons la moyenne des deux membres nous obtenons :

$$<\varepsilon>= \frac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}}\langle(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\rangle = \frac{3}{2}kT \tag{27}$$

soit :

$$<n_x^2> + <n_y^2> + <n_z^2>= \frac{12mkT}{h^2}V^{2/3} \tag{28}$$

Ce qui, compte tenu de (24), implique que :

$$<n_x^2> + <n_y^2> + <n_z^2>\gg N^{2/3} \tag{29}$$

Comme N est grand, les nombres quantiques mis en jeu sont très grands. On retrouve donc un résultat connu, à savoir que la mécanique classique s'applique dans la limite des grands nombres quantiques.

7.4 DISTRIBUTION DE MAXWELL

La distribution des vitesses des particules constituant un gaz parfait classique à la température T est une quantité qu'il est important d'étudier en détail car elle est utilisée dans le cadre de la théorie cinétique des gaz. Dans les deux premières sections, nous avons vu que la probabilité pour qu'une particule ait une impulsion comprise entre $\mathbf{p}$ et $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$, et soit située dans un volume $d\mathbf{r}$ compris entre $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$, est égale à :

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}, \mathbf{p})d\mathbf{r}\, d\mathbf{p} = \frac{1}{\zeta}\frac{d\mathbf{r}\, d\mathbf{p}}{h^3}e^{-\dfrac{\mathbf{p}^2}{2mkT}} \tag{30}$$

où la fonction de partition, ζ, est une constante donnée par (20). En particulier, la probabilité pour qu'une particule située entre $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ ait une vitesse comprise entre $\mathbf{v}$ et $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ est obtenue en remplaçant $\mathbf{p}$, dans l'expression (32), par :

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} \quad \text{et } d\mathbf{p} \text{ par : } \quad d\mathbf{p} = dp_x dp_y dp_z = m^3 dv_x dv_y dv_z = m^3 d\mathbf{v} \tag{31}$$

Ce qui conduit à :

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \frac{m^3}{\zeta}\frac{d\mathbf{r}d\mathbf{v}}{h^3}e^{-\dfrac{m\mathbf{v}^2}{2kT}} \tag{32}$$

Soit $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ le nombre de particules situées entre $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ ayant une vitesse comprise entre $\mathbf{v}$ et $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$. Compte tenu de l'équation (33) on doit avoir :

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v})\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{v} = Ce^{-\dfrac{m\mathbf{v}^2}{2kT}}\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{v} \tag{33}$$

où C est une constante qui est déterminée par la condition :

$$\int f(\mathbf{r}, \mathbf{v})d\mathbf{r}\, d\mathbf{v} = N \tag{34}$$

qui exprime le fait que si l'on intègre sur toutes les vitesses possibles et sur toutes les positions possibles d'une particule dans le volume V on obtient le nombre total de particules. Comme $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ ne dépend que de $\mathbf{v}$, l'intégrale sextuple correspondant à l'équation (34) peut s'écrire comme le produit de deux intégrales triples :

$$\int f(\mathbf{r}, \mathbf{v})d\mathbf{r}d\mathbf{v} = C\iiint d\mathbf{r}\iiint e^{-\dfrac{m\mathbf{v}^2}{2kT}}\, d\mathbf{v} = CV\iiint d\mathbf{v}e^{-\dfrac{m\mathbf{v}^2}{2kT}} \tag{35}$$

Dans l'équation (35) on a tenu compte du fait que l'intégrale relative à l'espace ordinaire donne V. Pour évaluer l'intégrale triple dans l'espace des vitesses, plaçons nous en

coordonnées cartésiennes :

$$\iiint d\mathbf{v}\, e^{-\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT}} = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x\, e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y\, e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z\, e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}$$

$$= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dv_x\, e^{-\dfrac{mv_x^2}{2kT}} \right)^3 \tag{36}$$

Compte tenu des résultats de l'annexe A3.3, il vient :

$$CV \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{3/2} = N \tag{37}$$

Appelons $\rho = \dfrac{N}{V}$ le nombre de particules par unité de volume. Alors :

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \rho \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\dfrac{m\mathbf{v}^2}{2kT}} \tag{38}$$

Comme $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ ne dépend pas de $\mathbf{r}$ (ρ est constant) mais seulement de $\mathbf{v}$, nous écrirons par la suite $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = f(\mathbf{v})$. La distribution $f(\mathbf{v})$ s'appelle la *distribution de Maxwell*. Nous allons étudier ses propriétés en détails.

> ***Remarque.*** Ici, $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ ne dépend pas de $\mathbf{r}$ car toutes les particules sont libres. Ce ne serait plus le cas si elles étaient soumises à un champ extérieur dépendant de la position. Nous en avons vu un exemple dans la section 6.3.4 lors de l'étude d'un gaz parfait dans un champ gravitationnel. Toutefois, dans les conditions courantes, les systèmes étudiés ont des dimensions suffisamment petites pour que le champ de pesanteur puisse être considéré comme constant.

Comme $f(\mathbf{v})$ ne dépend que de $\mathbf{v}^2$, cette distribution est isotrope dans l'espace des vitesses (aucune direction n'est privilégiée par rapport à une autre). En d'autres termes, $f(\mathbf{v})$ est simplement fonction du module v du vecteur vitesse. Cette isotropie entraîne que la distribution des composantes de la vitesse selon n'importe quel axe cartésien est la même. Évaluons par exemple la distribution $g(v_x)$ correspondant à la composante v_x. Le nombre de particules par unité de volume dont la vitesse a une composante selon x comprise entre v_x et $v_x + dv_x$ est égal à $g(v_x)\, dv_x$. Puisqu'aucune contrainte n'est imposée sur v_y et v_z, on obtient $g(v_x)$ en intégrant $f(\mathbf{v})$ sur les composantes v_y et v_z :

$$g(v_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \tag{39}$$

soit :

$$g(v_x) = \rho \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\dfrac{mv_x^2}{2kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\dfrac{mv_y^2}{2kT}}\, dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\dfrac{mv_z^2}{2kT}}\, dv_z \tag{40}$$

ce qui, compte tenu de l'annexe A3.3, donne :

$$g(v_x) = \rho \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \tag{41}$$

On a bien entendu $g(v_x) = g(v_y) = g(v_z)$. On peut vérifier aisément que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(v_x) dv_x = \rho \tag{42}$$

$g(v_x)$ est une distribution gaussienne centrée en $v_x = 0$. La valeur moyenne $<v_x>$ de la composante de la vitesse selon l'axe x vaut :

$$<v_x>= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} v_x g(v_x) dv_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} g(v_x) dv_x} = \frac{1}{\rho}\int_{-\infty}^{+\infty} v_x \, g(v_x) \, dv_x = 0 \tag{43}$$

car la fonction à intégrer est impaire. De manière imagée cela signifie qu'il y a, en moyenne, autant de particules qui vont vers la gauche que vers la droite. Ceci n'est bien entendu vrai que dans le référentiel du centre de masse du gaz pris dans sa totalité.

Remarque. La distribution $f(\mathbf{v})$ n'est pas normalisée à l'unité mais à ρ, qui représente le nombre de particules par unité de volume. La probabilité pour qu'une particule ait une vitesse comprise entre $\mathbf{v}$ et $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ vaut donc :

$$\mathcal{P}(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \frac{1}{\rho} f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} \tag{44}$$

La moyenne de v_x^2 donne la dispersion de la distribution autour de $<v_x>$:

$$<v_x^2>= \frac{1}{\rho}\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \, g(v_x) \, dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \, e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \, dv_x = \frac{kT}{m} \tag{45}$$

La variance de la distribution $g(v_x)$ est égale à $<v_x^2> - < v_x >^2$. Elle vaut $\frac{kT}{m}$. Comme la distribution des vitesses est isotrope :

$$<v_x^2>=<v_y^2>=<v_z^2>= \frac{kT}{m} \tag{46}$$

ce qui donne pour l'énergie moyenne d'une particule :

$$\frac{1}{2} m <v^2>= \frac{1}{2} m(<v_y^2> + <v_y^2> + <v_z^2>) = \frac{3}{2} kT \tag{47}$$

L'expression ci-dessus est une application particulière du théorème d'équipartition que nous démontrerons plus loin dans la section 7.6. Puisque la distribution de vitesse est isotrope, il est intéressant de se placer en coordonnées sphériques et de calculer le nombre de particules $g(v)dv$ dont le module de la vitesse est compris entre v et $v + dv$. Cette distribution est obtenue en intégrant $f(\mathbf{v})$ sur toutes les directions possibles :

$$g(v)dv = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta \, v^2 \, dv f(\mathbf{v}) \tag{48}$$

où v, θ et φ représentent les coordonnées sphériques de **v**. On trouve :

$$g(v)dv = 4\pi v^2 f(\mathbf{v})dv = 4\pi\rho\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \tag{49}$$

on peut vérifier que cette distribution est normalisée à ρ :

$$\int_0^\infty g(v)dv = \rho \tag{50}$$

$g(v)dv$ est le nombre de particules par unité de volume dont le module de la vitesse est compris entre v et $v + dv$. C'est une fonction positive telle que $g(0) = g(\infty) = 0$. Par conséquent, elle passe par un maximum qui correspond à la valeur la plus probable de la distribution. Ce maximum est donné par :

$$\frac{dg(v)}{dv} = 0 \tag{51}$$

et vaut :

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \tag{52}$$

La valeur moyenne $<v>$ est donnée par :

$$<v>= \frac{1}{\rho}\int_0^\infty vg(v)dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \tag{53}$$

ce qui vaut, compte tenu de l'annexe A3.3 :

$$<v>= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\frac{1}{2}\left(\frac{2kT}{m}\right)^2 = \sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{kT}{m}} \tag{54}$$

Il est important de noter que la valeur moyenne $<v>$ et la valeur la plus probable $\tilde{v}$ sont différentes. Ceci est illustré sur la figure 2. Calculons à présent $<v^2>$:

$$<v^2>= \frac{1}{\rho}\int_0^\infty v^2 g(v)dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \tag{55}$$

soit :

$$<v^2>= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\frac{3}{8}\sqrt{\pi}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2} = \frac{3kT}{m} \tag{56}$$

On constate que $\sqrt{<v^2>} = \sqrt{\dfrac{3kT}{m}}$, $<v>$ et $\tilde{v}$ sont différents. On vérifie que l'on retrouve le même résultat que précédemment pour l'énergie moyenne :

$$\frac{1}{2}m <\mathbf{v}^2>= \frac{1}{2}m <v^2>= \frac{3}{2}kT \tag{57}$$

Remarque. À partir de la distribution des vitesses d'un gaz parfait classique, nous avons défini trois quantités : $\tilde{v}$, $<v>$ et $\sqrt{<v^2>}$ qui satisfont aux inégalités suivantes :

$$\sqrt{<v^2>} \ > \ (<v>) \ > \ \tilde{v} \tag{58}$$

Évaluons maintenant la valeur de ces quantités sur un exemple simple : de l'azote à 300 K. Le poids atomique de l'azote est $\sim$ 14 g. La masse d'une molécule d'azote (N_2) est donc égale à : $m = \dfrac{28\,10^{-3}}{\mathcal{N}} = 4,65\,10^{-26}$ kg. Sachant que $kT = 4,1410^{-21}$ J, on en déduit :

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = 422\text{m/s}, \quad <v>= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 476,7\text{m/s}$$

$$\text{et } \sqrt{<v^2>} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 516,8\text{m/s}$$

À titre de comparaison, le son, qui correspond à un mouvement collectif des molécules, se propage dans l'air avec une vitesse de l'ordre de 330 m/s. La distribution de vitesse des molécules d'azote est montrée dans la figure 2.

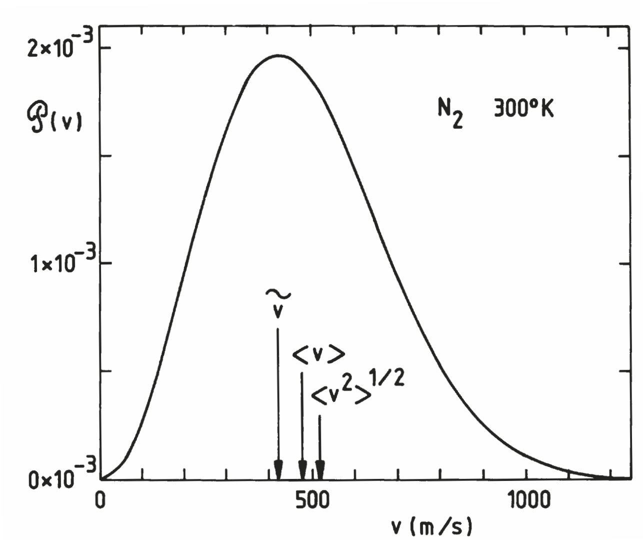


Figure 7.2

Examinons enfin la distribution en énergie des particules. Celle-ci peut être obtenue à partir de la distribution des vitesses (49) en remplaçant v par $\sqrt{\dfrac{2E}{m}}$, et par conséquent dv par $\sqrt{\dfrac{1}{2mE}}dE$. Il vient :

$$g(E)dE = \rho \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{E}}{(kT)^{3/2}} e^{-\frac{E}{kT}} dE \tag{59}$$

$g(E)dE$ est donc le nombre de particules par unité de volume qui ont une énergie cinétique comprise entre E et $E + dE$. On vérifie en particulier (en effectuant le changement de variable $\sqrt{E} = u$) que :

$$\int_0^{\infty} g(E)dE = \rho \tag{60}$$

et que :

$$<E>= \frac{1}{\rho}\int_0^{\infty} Eg(E)dE = \frac{3}{2}kT \tag{61}$$

ce qui est en accord avec l'expression (57).

7.5 ÉLÉMENTS DE THÉORIE CINÉTIQUE

La seule connaissance de la distribution de vitesse des particules peut permettre d'évaluer certaines propriétés du gaz de façon directe. La méthode qui va être décrite peut paraître un peu lourde dans le cas d'un système en équilibre statistique car on peut alors obtenir ces résultats beaucoup plus simplement en appliquant directement les méthodes de la physique statistique décrites plus haut. L'intérêt de cette approche réside dans le fait qu'elle peut être utilisée pour des distributions de vitesses qui ne sont pas des *distributions d'équilibre* pour autant qu'on les connaisse explicitement. Considérons un gaz parfait classique, homogène, enfermé dans un récipient de volume V. Soit $f(\mathbf{v})d\mathbf{v}$ le nombre de particules par unité de volume dont le vecteur vitesse est compris entre $\mathbf{v}$ et $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$. Nous allons calculer la pression s'exerçant sur les parois du récipient en utilisant directement sa définition : c'est la force qui s'exerce par unité de surface. La relation fondamentale de la dynamique :

$$\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} \tag{62}$$

nous dit que cette force est égale à la variation d'impulsion par unité de temps. Dans le cas d'un gaz enfermé dans un récipient, cette force est due aux chocs des molécules, ou des atomes, qui rebondissent élastiquement sur la paroi. Pour évaluer $\mathbf{F}$, il faut calculer l'impulsion $\Delta\mathbf{p}$ que les molécules transfèrent à la paroi.

Avant de calculer $\mathbf{F}$, nous allons, pour bien comprendre le principe de la méthode, évaluer le flux de particules (nombre de particules par unité de temps et de surface) qui frappent une surface donnée.

Considérons un élément de surface infinitésimal $\mathrm{d}\mathcal{S}$ (figure 3) situé à l'intérieur du récipient. Orientons cette surface (de gauche à droite sur la figure) à l'aide du vecteur unitaire $\hat{\mathbf{n}}$. Nous allons calculer le nombre de particules qui frappent l'élément de surface $\mathrm{d}\mathcal{S}$ en venant de la gauche.

Les particules dont la vitesse est comprise entre $\mathbf{v}$ et $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ qui frappent $d\mathcal{S}$ pendant le temps dt sont contenues dans un cylindre de génératrice parallèle à $\mathbf{v}$, de longueur vdt, dont la base est $d\mathcal{S}$ (figure 3). En effet, pendant un temps dt les particules de vitesse $\mathbf{v}$ parcourent une distance vdt. Le volume de ce cylindre est égal à la surface de base $d\mathcal{S}$

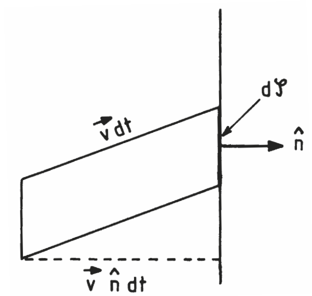


Figure 7.3

multipliée par la hauteur $\mathbf{v}.\hat{\mathbf{n}}\ dt = v\ dt\cos(\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{v})$. Comme il y a $f(\mathbf{v})d\mathbf{v}$ particules par unité de volume, ce nombre vaut :

$$f(\mathbf{v})d\mathbf{v}(\hat{\mathbf{n}}.\mathbf{v}\, dt\, d\mathcal{S}) \tag{63}$$

Pour obtenir, N, le nombre total de particules qui, quelle que soit leur vitesse, frappent $d\mathcal{S}$ par la *gauche*, il faut intégrer l'expression (63) sur l'espace des vitesses en tenant compte de la condition $\hat{\mathbf{n}}.\mathbf{v} > 0$. On obtient :

$$N = \left(\int_{\hat{\mathbf{n}}.\mathbf{v}>0} d\mathbf{v} f(\mathbf{v})\hat{\mathbf{n}}.\mathbf{v}\right) dt\ d\mathcal{S} \tag{64}$$

Le flux $\Phi^{(+)}$, qui représente le nombre de particules par unité de temps et de surface qui frappent $d\mathcal{S}$ en venant de la gauche, vaut :

$$\Phi^{(+)} = \frac{N}{dtd\mathcal{S}} = \int_{\hat{\mathbf{n}}.\mathbf{v}>0} d\mathbf{v} f(\mathbf{v})\hat{\mathbf{n}}.\mathbf{v} \tag{65}$$

Nous obtenons, par un raisonnement analogue, le flux de particules $\Phi^{(-)}$ venant de la droite :

$$\Phi^{(-)} = \int_{\hat{\mathbf{n}}.\mathbf{v}<0} d\mathbf{v} f(\mathbf{v})\hat{\mathbf{n}}.\mathbf{v} \tag{66}$$

Pour évaluer plus précisément $\Phi^{(+)}$ dans le cas d'une distribution de Maxwell, considérons un système de coordonnées sphériques dont l'axe z est dirigé selon $\hat{\mathbf{n}}$. Le vecteur vitesse est alors repéré par son module v et par deux angles : θ qui est l'angle entre $\mathbf{v}$ et $\hat{\mathbf{n}}$ $(0 \leqslant \theta \leqslant \pi)$ et φ qui est l'angle azimuthal $(0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi)$. Dans ce système de référence, on peut écrire (65) comme :

$$\Phi^{(+)} = \int_{v_z>0} d\mathbf{v} f(\mathbf{v}) v\cos\theta \tag{67}$$

or :

$$d\mathbf{v} = v^2 dv \sin\theta d\theta d\varphi \tag{68}$$

d'où :

$$\Phi^{(+)} = \int_0^\infty f(v)v^3 dv \int_0^{\pi/2} \sin\theta\cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \tag{69}$$

puisque $v_z > 0$, cela signifie que $0 \leqslant \theta \leqslant \frac{\pi}{2}$. On peut effectuer deux des trois intégrales simples de l'expression (69). On obtient :

$$\Phi^{(+)} = \pi \int_0^\infty f(v)v^3 dv \tag{70}$$

Comme la vitesse moyenne vaut (équation(53)) :

$$<v>= \frac{1}{\rho}\int_0^\infty g(v)vdv = \frac{4\pi}{\rho}\int_0^\infty f(v)v^3 dv \tag{71}$$

Il s'ensuit que :

$$\Phi^{(+)} = \frac{1}{4}\rho <v> \tag{72}$$

On obtiendrait de la même manière :

$$\Phi^{(-)} = \frac{1}{4}\rho <v> \tag{73}$$

À l'équilibre, il y a, en moyenne, autant de particules qui frappent $d\mathcal{S}$ à gauche qu'à droite.

Nous allons maintenant, par un raisonnement analogue, évaluer la pression s'exerçant sur la paroi du récipient contenant le gaz. Nous allons considérer un élément de surface $d\mathcal{S}$ de cette paroi et supposer que l'intérieur de celui-ci est à gauche. Comme ci-dessus, nous allons utiliser un système de coordonnées sphériques dont l'axe z est dirigé normalement à $d\mathcal{S}$ et orienté vers l'extérieur. Puisque les chocs sont élastiques, et que le récipient a une masse énorme comparée à celle d'une molécule, la collision d'une particule avec la paroi se traduit par un changement de la composante v_z de sa vitesse de la valeur initiale v_z à la valeur finale $-v_z$, sans que les autres composantes changent. Par conséquent, à chaque choc, une particule transfère une impulsion au récipient égale à $2mv_z = 2mv\cos\theta$. Pour les particules dont la vitesse est comprise entre $\mathbf{v}$ et $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$, le transfert d'impulsion à la surface $d\mathcal{S}$ pendant le temps dt vaut :

$$f(\mathbf{v})d\mathbf{v}v\cos\theta(2mv\cos\theta)dtd\mathcal{S} \tag{74}$$

Le transfert d'impulsion $d\mathbf{p}$ obtenu pour l'ensemble des particules qui arrivent sur la paroi, vaut :

$$d\mathbf{p} = \int_{v_z>0} f(\mathbf{v})d\mathbf{v}2mv^2\cos^2\theta\, dt\, d\mathcal{S}\,\hat{\mathbf{n}} \tag{75}$$

On pourrait intégrer cette expression comme précédemment (équation 69) mais on peut remarquer que (75) s'écrit aussi :

$$d\mathbf{p} = \int_{v_z>0} f(\mathbf{v})d\mathbf{v}2mv_z^2\, dt\, d\mathcal{S}\,\hat{\mathbf{n}} \tag{76}$$

Comme la distribution de Maxwell est une fonction paire, $v_z^2 f(\mathbf{v})$ est également paire.

Donc :

$$\int_{v_z>0} v_z^2 f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \int_{v_z<0} v_z^2 f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \frac{1}{2}\int v_z^2 f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} \tag{77}$$

où la dernière intégrale est prise sur *tout* l'espace des vitesses. Or :

$$\frac{1}{\rho}\int f(\mathbf{v}) v_z^2 d\mathbf{v} = <v_z^2> \tag{78}$$

donc :

$$d\mathbf{p} = \rho m <v_z^2> dt\, d\mathcal{S}\, \hat{\mathbf{n}} \tag{79}$$

La force s'exerçant sur $d\mathcal{S}$ est donnée par (62), soit :

$$\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \rho m <v_z^2> d\mathcal{S}\, \hat{\mathbf{n}} \tag{80}$$

La pression, qui est la force par unité de surface, s'écrit :

$$P = \frac{\mathbf{F}.\hat{\mathbf{n}}}{d\mathcal{S}} = \rho m <v_z^2> \tag{81}$$

Ce qui, compte tenu de (46), donne :

$$P = \rho k T = \frac{N}{V} k T \tag{82}$$

On retrouve, par cette méthode, l'équation d'état des gaz parfaits.

7.6 THÉORÈME D'ÉQUIPARTITION DE L'ÉNERGIE

La forme particulière de l'énergie cinétique des particules, qui est une fonction quadratique des impulsions, permet de déduire très simplement un certain nombre de propriétés concernant l'énergie moyenne d'un *gaz parfait*. Ceci est connu sous le nom de *théorème de l'équipartition de l'énergie*. Il est également possible de généraliser ce théorème à des particules dans un champ de potentiel si celui-ci est une fonction quadratique des coordonnées. Afin de ne pas alourdir les notations, nous allons le démontrer dans le cas d'une particule libre car sa généralisation à N particules indépendantes est immédiate. L'énergie d'une particule libre est égale à :

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \tag{83}$$

La probabilité pour que la particule ait une impulsion comprise entre p_x et $p_x + dp_x$ s'obtient de la même manière que celle que nous avons utilisée pour calculer l'expression (41) ; elle est proportionnelle à $\exp(-\frac{p_x^2}{2mkT})$. Par conséquent :

$$\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{p_x^2}{2m} \exp(-\frac{p_x^2}{2mkT}) dp_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\frac{p_x^2}{2mkT}) dp_x} \tag{84}$$

Ce qui donne, en utilisant les résultats de l'annexe A3.3 :

$$< \frac{p_x^2}{2m} >= \frac{1}{2}kT \tag{85}$$

Pour l'énergie moyenne associée aux directions y et z, on obtiendrait le même résultat car p_x, p_y et p_z jouent des rôles symétriques. Donc :

$$\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{p_y^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{p_z^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2}kT \tag{86}$$

Nous constatons que chaque terme quadratique $\frac{p_i^2}{2m}$ donne une contribution à l'énergie moyenne égale à $\frac{1}{2}kT$.
Supposons à présent que la particule évolue dans un potentiel :

$$\mathcal{U} = \frac{1}{2}Kx^2 + \frac{1}{2}Ky^2 + \frac{1}{2}Kz^2 \tag{87}$$

L'énergie potentielle moyenne, $\left\langle \frac{1}{2}Kx^2 \right\rangle$ selon la direction x, est obtenue en tenant un raisonnement analogue à celui que nous avons utilisé pour obtenir l'équation (84). La valeur moyenne, $\left\langle \frac{1}{2}Kx^2 \right\rangle$, est donnée par l'équation (84) en remplaçant $\frac{1}{2m}$ par K et p_x par x. On obtient également la valeur $\frac{1}{2}kT$. Soit :

$$\left\langle \frac{1}{2}Kx^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}Ky^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}Kz^2 \right\rangle = \frac{1}{2}kT \tag{88}$$

Les résultats précédents nous permettent d'énoncer le théorème *d'équipartition* de l'énergie :

> L'énergie moyenne d'un système dont l'énergie totale est la somme des carrés des composantes de l'impulsion, ou des coordonnées, est égale à $\frac{1}{2}kT$ fois le nombre de ces termes quadratiques.

Exemples

• Pour un gaz parfait contenant N particules, il y a $3N$ termes quadratiques, donc $<E>= \frac{3}{2}NkT$. Nous retrouvons l'équation (7).

• L'énergie d'un oscillateur harmonique à trois dimensions possède 6 termes quadratiques, donc $<E>= 3kT$.

Il faut faire attention de n'appliquer le théorème de l'équipartition que dans le cas où l'énergie totale n'est composée que de termes quadratiques. Si l'énergie potentielle contenait un terme comme $\frac{1}{2}Kx^3$, par exemple, nous ne pourrions plus l'appliquer. Il est aussi important de noter que le théorème d'équipartion n'est valable que lorsque le système a un *comportement classique*. Son utilisation pour un système quantique conduirait à des résultats erronés (*cf.* exercice 8).

EXERCICES

1. Loi d'action de masse

Dans l'exercice 17 du chapitre 1 nous avons étudié un mélange homogène gazeux constitué de trois molécules B_1, B_2 et B_3 en équilibre chimique. La condition d'équilibre chimique s'écrit : $\sum_{i=1}^{3} b_i B_i = 0$ et la condition d'équilibre thermodynamique du système gazeux s'exprime par la condition : $\sum_{i=1}^{3} \mu_i b_i = 0$, où μ_i est le potentiel chimique associé aux molécules i. Dans cet exercice, nous allons déterminer la loi d'action de masse caractérisant cette réaction chimique.

1- On s'intéresse, dans cette question, à l'un quelconque des éléments B_i du mélange gazeux.

a- Soit une molécule du gaz. On appelle $\{r\}$ l'ensemble des micro-états accessibles à la molécule, et on note ε_r son énergie lorsqu'elle se trouve dans un micro-état r particulier. Déterminer la fonction de partition ζ de la molécule. Calculer, en fonction de ζ, l'énergie moyenne $<\varepsilon>$ de la molécule, son entropie s et son énergie libre f.

b- Déterminer la fonction de partition $\mathcal{Z}_i$ du gaz B_i en fonction de ζ_i et du nombre N_i des molécules.

c- Calculer l'énergie libre F_i du gaz ainsi que son potentiel chimique μ_i, en fonction de ζ_i, N_i et de la température T.

2- a- Montrer la relation :

$$N_1^{b_1} N_2^{b_2} N_3^{b_3} = K_N$$

dite « loi d'action de masse », dans laquelle K_N est une constante que l'on exprimera en fonction des ζ_i et b_i caractéristiques de la réaction.

b- De quels paramètres physiques la constante K_N va-t-elle dépendre ?

2. Étude de l'ionisation de l'hydrogène atomique

Le récipient de volume V de l'exercice précédent contient de l'hydrogène. On suppose que la température T du thermostat est suffisamment élevée pour que le gaz soit intégralement à l'état atomique, les molécules H_2 étant toutes dissociées. Il existe alors une possibilité d'ionisation de cet atome en ion H^+ et en électron e^-. Il faut, dans ce cas, fournir une énergie ε_0 à l'atome. On appelle ε_0 le potentiel d'ionisation. Soit M la masse de l'ion H^+ et m celle de l'électron. La masse de l'atome d'hydrogène est telle que $M_H \approx M + m \simeq M$.

1- Écrire la réaction correspondante.

2- On choisit comme énergie de référence l'état dans lequel le proton H^+ et l'électron e^- sont séparés et au repos (on ne tiendra pas compte de l'interaction entre le proton et l'électron lorsque le mélange gazeux est à l'équilibre). Déterminer, avec cette référence, l'énergie de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental.

3- Établir la loi d'action de masse de la réaction (voir exercice 1). On désignera respectivement par N_+, N_- et N_H le nombre de protons H^+, d'électrons e^- et d'atomes H que contient le récipient. Exprimer la constante K_N caractérisant cette réaction en fonction des $\mathcal{Z}_i$, les fonctions de partition associées aux constituants du mélange.

4- On se propose de calculer les fonctions de partition $\mathcal{Z}_i$ à l'aide d'un modèle quantique où l'on suppose qu'une particule de masse m est en mouvement dans une boîte cubique dont le volume L^3 est égal au volume V du récipient.

a- Calculer $\mathcal{Z}$ pour une particule de spin zéro et de spin $\frac{1}{2}$.

b- En déduire $\mathcal{Z}_+$ et $\mathcal{Z}_-$.

c- Calculer $\mathcal{Z}_H$. On rappelle que, dans un atome, le spin des protons est indépendant de celui des électrons.

d- Déduire de ces résultats l'expression de la constante K_N en fonction de m, V, T et ε_0.

5- On introduit initialement N_0 atomes d'hydrogène dans le récipient. On suppose que la température est suffisamment basse pour que $N_+ \approx N_- \approx 0$. On chauffe le gaz jusqu'à la température T. On se propose alors de déterminer le degré de dissociation ξ des atomes d'hydrogène qui est défini par la relation : $\xi = \dfrac{N_+}{N_0}$. Calculer ξ en fonction de N_0, V, m, T et ε_0. Pour ce calcul, on admettra que $\xi \ll 1$. Déterminer la dépendance de ξ en fonction de la température.

Application numérique : $T = 1\,000$ K ; $P = 10^5$ Pascals ; $V = 1$ litre ; $\varepsilon_0 = 13,6$ eV. Calculer K_N et ξ. L'approximation de base du calcul se justifie-t-elle ?

3. Équilibre moléculaire

On considère un gaz réparti dans deux enceintes maintenues à des températures T_1 et T_2 distinctes. La pression (très faible) du gaz dans ces enceintes vaut P_1 et P_2, respectivement. Les deux enceintes communiquent par une ouverture suffisamment petite pour ne pas perturber l'équilibre thermique de chaque enceinte.

1- Comment peut-on caractériser la condition d'équilibre moléculaire entre les deux enceintes ?

2- En déduire une relation simple entre les pressions P_1 et P_2, et les températures T_1 et T_2.

4. Pompage cryogénique

On peut éliminer les gaz contenus dans un récipient en abaissant la température de certaines de ses parois. C'est une méthode que l'on emploie fréquemment pour obtenir un très bon vide nécessaire à la réalisation de beaucoup d'expériences de physique. Les pompes à vide basées sur ce principe s'appellent des pompes cryogéniques. Pour illustrer le principe de la méthode, considérons une ampoule sphérique de 10 cm de rayon, maintenue à la température ordinaire T à l'exception d'une fraction $\Delta\mathcal{S}$ de sa surface ($\Delta\mathcal{S} = 1$ cm^2) qui est maintenue à la température de l'azote liquide (77 K). Les molécules du gaz contenu dans l'ampoule qui viennent frapper la surface $\Delta\mathcal{S}$ s'y condensent et y adhèrent, entraînant ainsi une diminution de la pression à l'intérieur de l'ampoule.

1- Calculer le nombre dn de molécules du gaz qui frappent la surface $\Delta\mathcal{S}$ pendant un court intervalle de temps dt en fonction : du nombre $\rho(t)$ de molécules par unité de volume encore contenues dans l'ampoule au temps t, du module de la vitesse v de ces molécules et des angles θ et φ. Exprimer dn en fonction de $<v>$, puis en fonction de T et de la masse m des molécules du gaz contenu dans l'ampoule.

2- Si $\rho(t = 0) = \rho_0$, déterminer la dépendance en temps de $\rho(t)$.

3- L'ampoule contient de la vapeur d'eau à la pression initiale $P_0 = 0,1$ mm de mercure. On suppose que l'on peut négliger les degrés de liberté internes de chaque molécule, donc que le gaz se comporte comme un gaz monoatomique. Déterminer le temps nécessaire pour que la pression dans le récipient descende jusqu'à 10^{-6} mm de mercure. (On prendra $m = 18$ u).

5. Jet moléculaire

On ne peut pas étudier directement la distribution du module des vitesses des atomes d'un gaz en équilibre à la température T à l'intérieur d'un four, aussi étudie-t-on celle des atomes dans le jet qui s'échappe du four par un trou de surface dS percé dans une des parois verticales du four. À une distance l du four, on place un écran parallèle à la paroi du four par laquelle s'échappent les atomes. Cet écran est lui-même percé d'un trou identique à celui qui est percé dans la paroi du four. La droite joignant les centres des deux trous détermine un axe Ox qui est perpendiculaire à la paroi du four.

1- Donner, à une constante près, le nombre d'atomes, dn, qui tombent sur la surface dS de l'écran pendant l'intervalle de temps dt, et dont le vecteur vitesse selon Ox a un module égal à v, à dv près.

2- Calculer $\tilde{v}$, le module le plus probable de la vitesse des atomes dans le jet. Comparer $\tilde{v}$ à la vitesse la plus probable obtenue dans la section 4.

3- Tracer l'allure de $f(v)$ en fonction de v.

4- Écrire, sans la calculer, l'expression de la valeur moyenne du module de la vitesse dans le jet $<v>$ ainsi que $\sqrt{<v^2>}$. Comparer, sans calcul, $<v>$, avec la vitesse moyenne des atomes calculée dans la section 7.4.

6. Détermination expérimentale de la distribution des vitesses

Pour mesurer expérimentalement la distribution des vitesses dans un jet atomique, on utilise le dispositif suivant : un four chauffé à la température T est percé d'une fente F_1 dans sa paroi horizontale supérieure. Le faisceau est rendu parallèle grâce à une seconde fente F_2 parallèle et identique à F_1. La droite joignant les centres de F_1 et de F_2 est verticale. Elle constitue l'axe Oz. Les atomes qui ont franchi la fente F_2 pénètrent dans un cylindre mobile $\mathcal{C}$, d'axe parallèle à F_1 et F_2, par une fente F_3 identique à F_1 et F_2, qui est percée dans le cylindre suivant une génératrice de $\mathcal{C}$. Le cylindre a un diamètre D et tourne autour d'un axe perpendiculaire au plan de figure avec une vitesse angulaire ω. Les atomes qui ont pénétré dans le cylindre à travers F_3 se déposent sur une lame de verre flexible plaquée sur la paroi interne du cylindre. On néglige les effets de pesanteur.

1- Quelle est l'abscisse curviligne $\mathcal{L}$, comptée sur L, où se déposent les atomes du jet ayant une vitesse v ?

2- Donner, à un facteur constant près, le nombre d'atomes dN du jet qui peuvent pénétrer dans le cylindre et dont le module de la vitesse est compris entre v et $v + dv$. En déduire le nombre d'atomes dn du jet qui vont frapper la lame de verre à l'abscisse $\mathcal{L}$ à $d\mathcal{L}$ près. Indiquer pour quelle valeur $\tilde{\mathcal{L}}$ de $\mathcal{L}$ la densité du dépôt est maximum. Exprimer $\tilde{\mathcal{L}}$ en fonction de $\tilde{v}$, la vitesse la plus probable des atomes du jet. Où les atomes arriveraient-ils s'ils avaient tous la même vitesse $\tilde{v}$?

3- On évapore des atomes d'étain (Masse molaire = 120 g) dans un four porté à une température constante de 350 K. Le cylindre, de 16cm de diamètre, tourne à 15 tours par seconde. Calculer $\tilde{\mathcal{L}}$.

7. Théorème d'équipartition de l'énergie

On considère N particules de masse m, contenues dans un récipient maintenu à la température T, placées dans un champ de potentiel :

$$\mathcal{U}(x, y, z) = \frac{1}{2}C(x^2 + y^2)$$

1- Calculer, dans la limite classique, l'énergie moyenne de ce système.

2- Calculer l'énergie moyenne d'une particule selon les trois directions x, y et z.

8. Oscillateur classique et quantique

On rappelle que les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique à un degré de liberté sont donnés par :

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\,\omega$$

où n est un entier positif ou nul. Cet oscillateur est supposé être en équilibre avec un thermostat à la température T.

1- Calculer la fonction de partition canonique du système.

2- Calculer l'énergie moyenne de l'oscillateur.

3- Étudier les deux limites extrêmes, $kT \gg \hbar\,\omega$ et $kT \ll \hbar\,\omega$. Discuter les résultats de cette comparaison. On tracera schématiquement l'évolution de l'énergie moyenne, ainsi que l'évolution prédite par le théorème d'équipartition, en fonction de la température.

Chapitre **8**

L'ensemble grand canonique

L'ensemble canonique permet d'étudier, soit un système en équilibre avec un thermostat, soit un système dont l'énergie moyenne est fixée. Nous allons maintenant nous intéresser à *l'ensemble grand canonique* qui permet de décrire les propriétés d'un système en équilibre avec un réservoir de chaleur *et* de particules. On suppose ce réservoir suffisamment grand pour que les échanges de chaleur et de particules avec le système étudié ne modifient ni sa température, ni son potentiel chimique.

Il est bon de rappeler que deux systèmes macroscopiques en contact échangent de la chaleur si leurs températures sont différentes. S'ils ont la même température, ils échangent du travail mécanique si leurs pressions sont différentes et des particules si leurs potentiels chimiques sont différents. Ces résultats, établis au chapitre 4, sont importants et doivent être gardés en mémoire.

On peut, par exemple, appliquer l'ensemble grand canonique à l'étude de l'équilibre d'un sous-système qui est séparé du reste du système total par une paroi diatherme fixe (pour qu'il n'y ait pas d'échange de travail) perméable aux particules. L'ensemble grand canonique peut aussi s'appliquer à un système dont l'énergie moyenne *et* le nombre de particules moyens sont fixés. L'intérêt d'introduire un nouvel ensemble est de permettre de traiter de manière plus simple certains problèmes de physique statistique comme les gaz de fermions ou de bosons pour lesquels les effets quantiques sont importants. Nous allons nous limiter, dans ce chapitre, aux systèmes constitués d'un seul type de particules car la généralisation à un mélange ne présente pas de difficultés mais alourdirait les notations.

8.1 L'ENSEMBLE GRAND CANONIQUE

Considérons un système $\mathcal{S}$ en équilibre avec un réservoir de chaleur (thermostat) et de particules $\mathcal{R}$. Ce réservoir est caractérisé par une température T et un potentiel chimique μ. Le système $\mathcal{S} + \mathcal{R}$ est isolé et en équilibre statistique. Son énergie est E_0, son nombre de particules N_0 et son volume V_0. Comme les volumes de $\mathcal{S}$ et de $\mathcal{R}$ sont fixés séparément, les propriétés du système $\mathcal{S}$ ne dépendent que de deux variables : son énergie E et son nombre de particules N. Nous allons considérer un micro-état particulier $N, r, \{j\}$ du système $\mathcal{S}$ dont l'énergie est $E_{N,r}$. Tout comme dans le chapitre 6, l'ensemble $\{j\}$ caractérise les autres nombres quantiques nécessaires pour préciser exactement le micro-état lorsque le niveau d'énergie est dégénéré.

Il est important de noter que $E_{N,r}$ représente, lorsque r varie, les niveaux d'énergie d'un système constitué de N particules. Ces niveaux sont différents pour chaque valeur de N. Par exemple, pour $N = 1$, $E_{1,r}$ représente, lorsque r varie, les niveaux à une particule

Lorsque l'énergie de $\mathcal{S}$ est égale à $E_{N,r}$, celle du réservoir $\mathcal{R}$ est égale à $E_{\mathcal{R}}$. Dans la limite thermodynamique nous avons :

$$E_0 = E_{N,r} + E_{\mathcal{R}} \tag{1}$$

D'autre part, si N et $N_{\mathcal{R}}$ sont respectivement les nombres de particules contenues dans $\mathcal{S}$ et dans $\mathcal{R}$, nous devons avoir :

$$N_0 = N + N_{\mathcal{R}} \tag{2}$$

La probabilité $\mathcal{P}_{N,r,\{j\}}$ d'obtenir $\mathcal{S}$ dans le micro-état $N, r, \{j\}$ est obtenue en appliquant l'ensemble microcanonique au système $\mathcal{S} + \mathcal{R}$ qui est *isolé* :

$$\mathcal{P}_{N,r,\{j\}} = \frac{1 \times \Omega_{\mathcal{R}}(E_{\mathcal{R}}, N_{\mathcal{R}})}{\Omega_T} \tag{3}$$

où $\Omega_{\mathcal{R}}(E_{\mathcal{R}}, N_{\mathcal{R}})$ est le nombre de micro-états accessibles au système $\mathcal{R}$ dont l'énergie vaut $E_{\mathcal{R}} = E_0 - E_{N,r}$ et dont le nombre de particules vaut $N_{\mathcal{R}} = N_0 - N$. La quantité au dénominateur, Ω_T, est une *constante* égale au nombre total de micro-états accessibles au système total $\mathcal{S} + \mathcal{R}$:

$$\Omega_T = \sum_{N,r,\{j\}} \Omega_{\mathcal{R}}(E_0 - E_{N,r}, N_0 - N) = \frac{1}{\mathcal{C}'} \tag{4}$$

donc :

$$\mathcal{P}_{N,r,\{j\}} = \mathcal{C}'\Omega_{\mathcal{R}}(E_0 - E_{N,r}, N_0 - N) \tag{5}$$

Les probabilités $\mathcal{P}_{N,r,\{j\}}$ sont normalisées :

$$\sum_N \sum_r \sum_{\{j\}} \mathcal{P}_{N,r,\{j\}} = 1 \tag{6}$$

Pour obtenir l'ensemble grand canonique, on procède de manière analogue à celle qui a été utilisée pour l'ensemble canonique au chapitre 6. Comme $\mathcal{R}$ a un nombre de degrés de liberté beaucoup plus grand que $\mathcal{S}$, on a $E_{N,r} \ll E_{\mathcal{R}}$ et $N \ll N_{\mathcal{R}}$. On peut donc développer $\operatorname{Log} \Omega_{\mathcal{R}}(E_0 - E_{N,r}, N_0 - N)$ au voisinage de E_0, N_0 :

$$\begin{aligned} \operatorname{Log} \Omega_{\mathcal{R}}(E_0 - E_{N,r}, N_0 - N) &= \operatorname{Log} \Omega_{\mathcal{R}}(E_0, N_0) \\ - \left(\frac{\partial \operatorname{Log} \Omega_{\mathcal{R}}}{\partial E}\right)_{E=E_0} E_{N,r} &- \left(\frac{\partial \operatorname{Log} \Omega_{\mathcal{R}}}{\partial N}\right)_{N=N_0} N + \ldots \end{aligned} \tag{7}$$

et se restreindre au premier ordre. Les dérivées partielles intervenant dans l'équation (7) sont évaluées pour $E = E_0$ et $N = N_0$. Compte tenu des équations (4.1), (4.18) et (4.44) on a :

$$\left(\frac{\partial \operatorname{Log} \Omega_{\mathcal{R}}}{\partial E}\right)_{E=E_0} = \beta = \frac{1}{kT} \tag{8}$$

$$\left(\frac{\partial \operatorname{Log} \Omega_{\mathcal{R}}}{\partial N}\right)_{N=N_0} = -\beta\mu = -\frac{\mu}{kT} \tag{9}$$

où T et μ sont respectivement la température et le potentiel chimique du réservoir $\mathcal{R}$. Ce sont des constantes. Par conséquent :

$$\operatorname{Log} \Omega_{\mathcal{R}}(E_0 - E_{N,r}, N_0 - N) = \operatorname{Log} \Omega_{\mathcal{R}}(E_0, N_0) - \beta E_{N,r} + \beta\mu N \tag{10}$$

et :

$$\Omega_{\mathcal{R}}(E_0 - E_{N,r}, N_0 - N) = \Omega_{\mathcal{R}}(E_0, N_0) e^{-\beta E_{N,r} + \beta\mu N} \tag{11}$$

où $\Omega_{\mathcal{R}}(E_0, N_0)$ est une constante. L'expression (5) peut alors s'écrire :

$$\mathcal{P}_{N,r,\{j\}} = \mathcal{C} e^{-\beta E_{N,r} + \beta\mu N} \tag{12}$$

où $\mathcal{C}$ est une constante que l'on détermine par la condition de normalisation (6). Par analogie avec l'ensemble canonique on pose :

$$\boxed{\Xi = \sum_N \sum_r \sum_{\{j\}} e^{\beta(\mu N - E_{N,r})}} \tag{13}$$

La quantité Ξ s'appelle la *fonction de partition grand canonique*. On peut l'exprimer à l'aide des fonctions de partition canoniques $\mathcal{Z}(N)$ correspondant à un nombre de particules N fixé :

$$\Xi = \sum_N e^{\beta\mu N} \mathcal{Z}(\mathcal{N}) \tag{14}$$

Donc :

$$\boxed{\mathcal{P}_{N,r,\{j\}} = \frac{1}{\Xi} e^{\beta(\mu N - E_{N,r})}} \tag{15}$$

La valeur moyenne (calculée sur l'ensemble grand canonique) d'une quantité X, qui prend la valeur $X_{N,r,\{j\}}$ lorsque le système est dans le micro-état $N, r, \{j\}$, vaut :

$$<X>= \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_r \sum_{\{j\}} X_{N,r,\{j\}} \; e^{\beta\mu N \, - \, \beta E_{N,r}} \tag{16}$$

Nous développerons plus loin des méthodes permettant de calculer directement les quantités thermodynamiques à partir de la fonction de partition grand canonique Ξ.

8.2 RELATION AVEC LE PRINCIPE D'INFORMATION MINIMUM

Tout comme pour les ensembles microcanonique et canonique que nous avons étudiés précédemment, on peut utiliser le principe d'information minimum pour obtenir l'ensemble grand canonique. Nous allons montrer qu'il correspond au problème où l'on cherche la distribution de probabilité des micro-états qui rend l'entropie d'information maximum (donc qui minimise l'information) lorsque l'énergie et le nombre de particules moyens sont fixés.

Afin d'alléger les notations, nous allons procéder comme pour l'ensemble canonique et renuméroter les micro-états avec un indice unique i en lieu et place des indices $N, r, \{j\}$. Comme nous l'avons discuté en détails dans la section 6.2, cela signifie que certaines valeurs de i peuvent correspondre au même niveau d'énergie. L'indice varie de zéro à l'infini et il est entendu qu'il pourra décrire toutes les possibilités correspondant aux micro-états ordonnés selon $N, r, \{j\}$. Notre problème se réduit à trouver le maximum de l'entropie d'information :

$$S = -k \sum_i \mathcal{P}_i \,\mathrm{Log}\, \mathcal{P}_i \tag{17}$$

où $\mathcal{P}_i$ est la probabilité d'obtenir le micro-état i, compte tenu des contraintes suivantes :

$$\sum_i \mathcal{P}_i = 1 \quad , \quad \sum_i \mathcal{P}_i E_i = E \quad \text{et} \quad \sum_i \mathcal{P}_i N_i = N \tag{18}$$

où E_i est l'énergie du micro-état i qui correspond à N_i particules. Pour simplifier nous avons noté la valeur moyenne de l'énergie $<E>= E$ et le nombre moyen de particules $<N>= N$. Les équations (18) traduisent respectivement le fait que les probabilités sont normalisées, que l'énergie moyenne est égale à E, et que le nombre de particules moyen est fixé à N.

Si nous appliquons la méthode des multiplicateurs de Lagrange pour rechercher le maximum de S, compte tenu des contraintes (18), nous devons chercher l'extremum

(que nous supposerons être un maximum) de l'expression :

$$\begin{aligned}\mathcal{F} &= -k\sum_i \mathcal{P}_i \operatorname{Log} \mathcal{P}_i - \lambda_1 \left(\sum_i \mathcal{P}_i - 1\right) \\ &- \lambda_2 \left(\sum_i \mathcal{P}_i E_i - E\right) - \lambda_3 \left(\sum_i \mathcal{P}_i N_i - N\right)\end{aligned} \tag{19}$$

où λ_1, λ_2 et λ_3 sont les multiplicateurs de Lagrange associés aux contraintes (18). L'expression $\mathcal{F}$ est extremum si, quel que soit le micro-état i, on a :

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathcal{P}_i} = 0 \quad \forall i \tag{20}$$

Ceci conduit aux équations suivantes :

$$-k \operatorname{Log} \mathcal{P}_i - k - \lambda_1 - \lambda_2 E_i - \lambda_3 N_i = 0 \quad \forall i \tag{21}$$

soit :

$$\mathcal{P}_i = \exp(-1 - \frac{\lambda_1}{k}) \exp(-\frac{\lambda_2}{k} E_i - \frac{\lambda_3}{k} N_i) \tag{22}$$

La condition de normalisation (première équation 18) permet d'écrire :

$$\sum_i \mathcal{P}_i = \exp(-1 - \frac{\lambda_1}{k}) \sum_i \exp(-\frac{\lambda_2}{k} E_i - \frac{\lambda_3}{k} N_i) = 1 \tag{23}$$

soit :

$$\exp\left(-1 - \frac{\lambda_1}{k}\right) = \frac{1}{\sum_i \exp(-\frac{\lambda_2}{k} E_i - \frac{\lambda_3}{k} N_i)} \tag{24}$$

La somme qui est au dénominateur du second membre est une constante que nous noterons Ξ pour des raisons qui vont paraître évidentes plus bas. Donc :

$$\mathcal{P}_i = \frac{1}{\Xi} \exp(-\frac{\lambda_2}{k} E_i - \frac{\lambda_3}{k} N_i) \tag{25}$$

Nous allons voir à présent la signification physique des deux autres paramètres de Lagrange, λ_2 et λ_3. Pour cela, nous allons admettre (on pourrait le démontrer par ailleurs) que l'ensemble grand canonique permet de reproduire les propriétés thermodynamiques d'un système macroscopique. À ce titre, notre démarche n'est pas une démonstration rigoureuse, mais un moyen simple de retrouver la signification physique des paramètres de Lagrange. Calculons l'entropie S du système en utilisant l'expression (25) :

$$S = -k \sum_i \mathcal{P}_i \operatorname{Log} \mathcal{P}_i = k \operatorname{Log} \Xi \sum_i \mathcal{P}_i + \lambda_2 \sum_i \mathcal{P}_i E_i + \lambda_3 \sum_i \mathcal{P}_i N_i \tag{26}$$

et utilisons les expressions (18). Nous obtenons :

$$S = k \operatorname{Log} \Xi + \lambda_2 E + \lambda_3 N \tag{27}$$

Le volume du système étant fixé, Ξ est une constante (*cf.* équation 24). Par conséquent, dans l'expression (27), S ne dépend que de E et de N. Mais nous savons que (équations (4.16) et (4.44)) :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} = \lambda_2 \tag{28}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E} = -\frac{\mu}{T} = \lambda_3 \tag{29}$$

λ_2 et λ_3 sont donc reliés à la température T et au potentiel chimique μ du système. L'expression (25) devient :

$$\mathcal{P}_i = \frac{1}{\Xi} \exp\left[\beta(\mu N_i - E_i)\right] \tag{30}$$

qui est identique à l'expression (15). En effet, rappelons que i représente l'ensemble $N, r, \{j\}$ caractérisant un micro-état. La quantité Ξ est la fonction de partition grand canonique. C'est une constante lorsque le volume V, la température T et le potentiel chimique μ du système sont fixés. Si ces quantités prennent des valeurs différentes, Ξ varie (pour ce qui est de V, nous savons que tout changement du volume entraîne une modification des niveaux d'énergie à N particules). Par conséquent, on peut écrire :

$$\Xi = \Xi(T, V, \mu) \tag{31}$$

Ainsi, on peut voir l'ensemble grand canonique sous deux angles différents : il permet d'étudier, soit un ensemble de systèmes dont la température et le potentiel chimique sont fixés parce qu'ils sont en équilibre avec des réservoirs de chaleur et de particules, soit un ensemble de systèmes dont l'énergie moyenne et le nombre de particules moyen sont constants. Ces deux situations sont, bien entendu, équivalentes.

8.3 LA FONCTION DE PARTITION GRAND CANONIQUE

Reformulons l'équation (27) en tenant compte de (28) et (29) :

$$S = k \operatorname{Log} \Xi + \frac{E}{T} - \frac{\mu N}{T} \tag{32}$$

i.e. :

$$E - TS - \mu N = -kT \operatorname{Log} \Xi \tag{33}$$

Le premier membre de l'équation (33) n'est autre que le grand potentiel Ψ introduit au chapitre 1 (équations 1.39, 1.40) lorsque l'on considère les variables T, V et μ comme indépendantes. Par conséquent :

$$\boxed{\Psi = -kT \operatorname{Log} \Xi = \Psi(T, V, \mu)} \tag{34}$$

Cette équation est à rapprocher de celle reliant l'énergie libre F à la fonction de partition $\mathcal{Z}$. Dans ce dernier cas, les variables utilisées étaient T, V et N. Puisque l'on a :

$$d\Psi = -SdT - PdV - Nd\mu \tag{35}$$

et que Ψ est une fonction d'état :

$$d\Psi = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{V,\mu} dT + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_{T,\mu} dV + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \mu}\right)_{T,V} d\mu \qquad (36)$$

on peut écrire :

$$\boxed{S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad , \quad P = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_{T,\mu} \quad , \quad N = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial \mu}\right)_{T,V}} \qquad (37)$$

> ***Remarque.*** Il est important de se souvenir que P et N sont des quantités thermodynamiques. Elles représentent en fait les valeurs les plus probables de ces variables. Mais, comme nous étudions des systèmes macroscopiques constitués d'un grand nombre de particules, les fluctuations sont si faibles qu'elles sont négligeables. Aussi, avons-nous, pour cette raison, confondu P avec $<P>$ et N avec $<N>$.

Compte tenu des équations (37) et de la relation (34), on déduit :

$$P = <P> \; = \; kT \left(\frac{\partial \operatorname{Log} \Xi}{\partial V}\right)_{T,\mu} \qquad (38)$$

$$N = <N> \; = \; kT \left(\frac{\partial Log \Xi}{\partial \mu}\right)_{T,V} \qquad (39)$$

$$S \; = \; \left(\frac{\partial kTLog \Xi}{\partial T}\right)_{V,\mu} \qquad (40)$$

ce qui permet de calculer explicitement l'énergie interne E à partir de l'équation (33). On obtient :

$$\boxed{E = kT^2 \left(\frac{\partial Log \Xi}{\partial T}\right)_{V,\mu} + kT\mu \left(\frac{\partial Log \Xi}{\partial \mu}\right)_{T,V}} \qquad (41)$$

L'introduction de nouveaux ensembles, comme les ensembles canonique ou grand canonique, permet de traiter plus facilement certains problèmes qui seraient difficiles à résoudre si l'on utilisait l'ensemble microcanonique. Ces ensembles ont aussi toute leur raison d'être dans le cas où le système étudié est en équilibre avec un ou plusieurs réservoirs. Pour revenir au cas d'un système isolé, nous avons vu, dans le chapitre 6, qu'il était bien plus facile d'utiliser l'ensemble canonique. Pour les systèmes macroscopiques constitués d'un grand nombre de particules, les fluctuations des variables thermodynamiques autour de leurs valeurs moyennes sont extrêmement faibles et les trois ensembles conduisent aux mêmes résultats. Tout l'art est donc de choisir l'ensemble qui permet de traiter le problème posé le plus simplement possible. Dans la suite de ce chapitre, nous allons voir deux applications importantes où l'ensemble grand canonique permet d'obtenir très facilement des résultats : il s'agit des gaz quantiques constitués de fermions ou de bosons.

8.4 LA DISTRIBUTION DE FERMI-DIRAC

Considérons un gaz parfait de fermions (particules de spin demi-entier), enfermé dans un récipient dont les parois sont diathermes et fixes. Le gaz est en équilibre avec un thermostat à la température T et on suppose que les fermions n'interagissent pas entre eux (gaz parfait). Comme le système est en équilibre avec un thermostat, il peut échanger de la chaleur avec ce dernier et sa température reste constante. Regardons à présent un *micro-état particulier i* associé à *une particule*. Dans le cas particulier où le récipient est une boîte cubique, cela revient à se donner les nombres quantiques n_x, n_y et n_z, relatifs au niveau d'énergie, *et* le couple s, s_z correspondant au spin du ou des fermions étudiés. Nous allons considérer ce micro-état particulier comme un sous-système du système total. Le reste du système constitue un réservoir de chaleur et de particules pour le micro-état i. La fonction de partition est définie de manière générale par l'expression :

$$\Xi = \sum_N \sum_r \sum_{\{j\}} e^{\beta(\mu N_{r,\{j\}} - E_{N,r})} \tag{42}$$

Puisque l'ensemble $r, \{j\}$ se réduit à un seul élément et que les particules sont des fermions, on ne peut pas mettre plus d'une particule dans le micro-état à une particule i, d'énergie ε_i. Donc N ne peut prendre que deux valeurs : $N = 0$ et $N = 1$. Pour $N = 0$ il n'y a pas de particule dans le micro-état considéré et $E_{0,i} = 0$. Pour $N = 1$, il y a une particule occupant le micro-état et son énergie vaut $E_{1,i} = \varepsilon_i$. La fonction de partition, ζ_i, associée au micro-état i s'écrit donc :

$$\zeta_i = \sum_{N=0}^{1} e^{\beta(\mu N - E_{N,i})} = 1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} \tag{43}$$

Le nombre moyen de fermions occupant le micro-état i peut être calculé soit directement :

$$<n_i>= \frac{1}{\zeta_i}(0 \times e^0 + 1 \times e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}) = \frac{e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}}{\zeta_i} \tag{44}$$

soit à partir de l'équation (39). Dans les deux cas on obtient :

$$\boxed{<n_i>= \frac{1}{\exp\left(\dfrac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) + 1}} \tag{45}$$

La distribution du nombre de fermions qui suit cette loi de probabilité s'appelle la *distribution de Fermi-Dirac*. Il est très important de noter que $<n_i>$ se rapporte au micro-état à une particule i et *non* au niveau d'énergie i. En effet, pour des fermions de spin s, le niveau d'énergie ε_i est $2s + 1$ fois dégénéré à cause du spin. Ce niveau peut, par ailleurs, être g_i fois dégénéré.

> ***Remarque.*** Nous avons déjà rencontré ce cas lors de l'étude d'une particule libre dans une boîte cubique dans la section 2.1.3. Les niveaux d'énergie à une particule sont obtenus à partir de l'équation (2.6) qui fait intervenir la somme des carrés de trois nombres quantiques : n_x, n_y et n_z. Même pour des particules de spin nul, un niveau d'énergie peut

être g_i fois dégénéré. Si la particule a un spin s, le degré de dégénérescence du niveau ε_i devient alors égale à $(2s + 1)g_i$. Par conséquent, le nombre moyen de particules qui occupent ce niveau d'énergie est égal à $(2s + 1)g_i <n_i>$.

Comme le nombre total de particules est égal à N, on doit avoir :

$$\sum_{\{i\}} n_i = N \quad \text{soit} \quad \sum_{\{i\}} <n_i> = N \tag{46}$$

où la somme porte sur tous les micro-états à une particule $\{i\}$. Dans le cas de N particules de spin s dans une boîte cubique, on peut écrire (46) sous la forme :

$$\sum_{n_x=1}^{\infty}\sum_{n_y=1}^{\infty}\sum_{n_z=1}^{\infty} \frac{2s+1}{1+\exp\left(\dfrac{\varepsilon_{n_x n_y n_z} - \mu}{kT}\right)} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(2s+1)g_i}{1+\exp\left(\dfrac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right)} \tag{47}$$

où la dernière somme porte à présent sur les niveaux d'énergie i classés par ordre croissant et dont la dégénérescence est égale à $(2s + 1)g_i$. L'équation (46), qui représente la normalisation de la distribution de Fermi-Dirac, permet de déterminer de manière implicite le potentiel chimique du système. Dans le cas d'un système de fermions, μ peut être positif, négatif ou nul (*cf.* chapitre 9).

8.5 LA DISTRIBUTION DE BOSE-EINSTEIN

Nous allons à présent reprendre le problème précédent pour un gaz parfait constitué de N bosons, *i.e.* de particules de spin entier ou nul. Nous allons évaluer la fonction de partition grand canonique pour le sous-système du système total qui correspond à un micro-état d'énergie ε_i. À la différence d'un système de fermions, il n'y a pas de limitation quant au nombre de bosons pouvant occuper le micro-état i. L'équation (43) devient donc :

$$\zeta_i = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta(\mu N - E_{N,i})} \tag{48}$$

Si le niveau associé au micro-état i est ε_i nous avons :

$$E_{N,i} = N\varepsilon_i \tag{49}$$

car les particules sont indépendantes. L'énergie de N particules est donc la somme des N énergies associées à ces particules qui sont ici supposées être dans le micro-état i. Donc :

$$\zeta_i = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N(\mu - \varepsilon_i)} \tag{50}$$

Le membre de droite de l'expression (50) est une progression géométrique de raison $\exp \beta(\mu - \varepsilon_i)$. Elle s'écrit explicitement :

$$\zeta_i = 1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} + e^{2\beta(\mu - \varepsilon_i)} + e^{3\beta(\mu - \varepsilon_i)} + \dots \tag{51}$$

Cette série converge si $\exp \beta(\mu - \varepsilon_i) < 1$. Puisque cette condition doit être valable pour tous les micro-états, cela signifie, si nous choisissons pour l'état d'énergie à une particule

le plus bas $\varepsilon_0 = 0$, que $\mu \leqslant 0$. Par conséquent, le potentiel chimique d'un gaz parfait de bosons est toujours négatif ou nul. La fonction de partition associée au micro-état i vaut alors :

$$\zeta_i = \frac{1}{1 - \exp\left(\beta(\mu - \varepsilon_i)\right)} \tag{52}$$

Le nombre moyen de bosons occupant le micro-état i est obtenu à partir de (52) en utilisant l'équation (39) :

$$\boxed{<n_i>= \frac{1}{\exp\left(\dfrac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) - 1}} \tag{53}$$

La distribution du nombre de bosons qui suit la loi de probabilité (53) s'appelle la *distribution de Bose-Einstein*. Nous pouvons remarquer qu'elle ne diffère de la distribution de Fermi-Dirac que par un changement du signe plus en signe moins au dénominateur.

EXERCICE

1. Gaz parfait monoatomique

Le grand potentiel d'un gaz parfait monoatomique vaut :

$$\Psi = -\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} V(kT)^{5/2} e^{\frac{\mu}{kT}}$$

Calculer la pression, le nombre moyen de particules, le potentiel chimique, l'énergie interne, l'équation d'état du gaz ainsi que son entropie.

2. Adsorption

Un récipient de volume V contient un gaz parfait monoatomique. Ce gaz est en contact avec un solide dont la surface peut piéger des atomes du gaz. On admet que cette surface se comporte comme un ensemble de A « pièges », dits sites d'adsorption.

Chaque site peut adsorber un seul atome, dans un état unique, d"énergie $-\varepsilon_0$. L'ensemble des atomes adsorbés constitue un système de potentiel chimique μ et de température T (température d'équilibre du système gaz plus solide) fixés.

1- Calculer $Z_c(N, A, T)$ avec $N < A$, lorsque N atomes sont adsorbés.

2- En déduire $Z_G(\mu, A, T)$ de la phase adsorbée.

3- Calculer le nombre moyen $< N_{ads} >$ en fonction de ε_0, μ, A et T. En déduire la probabilité d'occupation d'un site : $\theta = < N_{ads} > /A$.

4- Le potentiel chimique μ est fixé par le gaz parfait. Calculer $< N_{ads} >$ en fonction de la pression du gaz p, de A et de la température T. On posera :

$$p_0(T) = k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\left(\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right)\right)$$

et on exprimera θ en fonction de p et $p_0(T)$.

5- Tracer les courbes $\theta(p)$ pour différentes températures (isothermes de Langmuir).

Chapitre 9

Gaz de Fermi et gaz de Bose

Nous allons maintenant nous concentrer sur l'étude d'un gaz de fermions ou de bosons sans interaction (gaz parfait). Ces modèles sont importants car ils permettent une bonne description de problèmes aussi divers que ceux qui concernent les électrons de conduction dans un métal, le rayonnement du corps noir, l'^4He (ou ^3He) liquides, ou les nucléons qui constituent le noyau atomique. Ces systèmes, pour lesquels les effets quantiques sont importants, n'obéissent pas à la distribution de Boltzmann qui est purement classique. En effet, cette dernière suppose que les états de particule individuelle sont faiblement peuplés (*cf.* chapitre 7). Dans le cas d'un gaz de fermions ou de bosons proches de la température nulle, les niveaux de particule individuelle sont au contraire fortement peuplés. Nous avons d'ailleurs déjà évalué, dans le chapitre 8, le nombre moyen d'occupation d'un micro-état à l'aide de l'ensemble grand canonique.

9.1 GAZ PARFAIT DE FERMI

9.1.1 Première approche

Avant de montrer toute la puissance du formalisme général développé dans le chapitre 8, nous allons établir, à l'aide de considérations simples, les principales propriétés d'un gaz constitué de N fermions de masse m qui n'interagissent pas entre eux (gaz parfait). Avec ces hypothèses, l'énergie des particules est de nature purement cinétique. Elle vaut :

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \qquad (1)$$

Le nombre, d^6N, de particules qui sont contenues dans un volume $dV = d\mathbf{r}$ et qui ont une impulsion comprise entre $\mathbf{p}$ et $\mathbf{p}+d\mathbf{p}$ peut être évalué simplement si on se place dans l'espace de phase et que l'on décompte le nombre de micro-états accessibles, pondéré par leur probabilité d'occupation. Nous avons déjà calculé ces deux types de termes :
- Le nombre de micro-états à une particule contenus dans le volume élémentaire $dV\,d\mathbf{p}$ de l'espace de phase vaut :

$$g\frac{dVd\mathbf{p}}{h^3} \tag{2}$$

où $g = 2s + 1$ est le facteur de dégénérescence dû au spin s des fermions. Pour un gaz d'électrons on a, par exemple, $s = \frac{1}{2}$.
- La probabilité, pour une particule, d'occuper un micro-état particulier d'énergie ε, sachant que le potentiel chimique du système est μ, est donnée par la distribution de Fermi-Dirac (équation 8.45) :

$$\frac{1}{\exp(\frac{\varepsilon-\mu}{kT})+1} \tag{3}$$

par conséquent :

$$d^6N = g\frac{dVd\mathbf{p}}{h^3}\frac{1}{\exp(\frac{\varepsilon-\mu}{kT})+1} \tag{4}$$

Le nombre de particules d^3N, dont l'impulsion est comprise entre $\mathbf{p}$ et $\mathbf{p}+d\mathbf{p}$, est obtenu en intégrant d^6N par rapport à $dV = dx\,dy\,dz$. Comme toutes les quantités qui interviennent dans le membre de droite de l'équation (4) sont indépendantes de la position (le système est homogène), l'intégration est immédiate et conduit à :

$$d^3N = gV\frac{d\mathbf{p}}{h^3}\frac{1}{\exp(\frac{\varepsilon-\mu}{kT})+1} \tag{5}$$

Le nombre de particules dN dont le module de l'impulsion est compris entre p et $p + dp$ s'obtient à partir de l'expression (5) en se plaçant en coordonnées sphériques (p, θ, φ) et en intégrant sur les angles. La fonction à intégrer ne dépend que du module p ($\varepsilon = \dfrac{p^2}{2m}$). Puisqu'elle est à symétrie sphérique dans l'espace des impulsions, il est possible d'utiliser directement l'expression $d\mathbf{p} = 4\pi p^2dp$ qui provient de l'intégration de $d\mathbf{p}$ sur les angles θ et φ :

$$\int_\theta\int_\varphi p^2\sin\theta\,dp\,d\theta\,d\varphi = p^2dp\int_0^\pi \sin\theta\,d\theta\int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi p^2dp \tag{6}$$

ce qui donne :

$$dN = gV\frac{4\pi p^2dp}{h^3}\frac{1}{\exp(\frac{\varepsilon-\mu}{kT})+1} \tag{7}$$

La distribution de particules dont le module de l'impulsion est compris entre p et $p + dp$ est égale à $\frac{dN}{dp}$. La distribution en énergie de ces particules, $\frac{dN}{d\varepsilon}$, est obtenue en utilisant la relation $p^2 = 2m\varepsilon$:

$$\frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{dN}{dp}\frac{dp}{d\varepsilon} \tag{8}$$

or :

$$\frac{dp}{d\varepsilon} = \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} \tag{9}$$

d'où :

$$\frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{2\pi gV(2m)^{3/2}}{h^3}\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\exp(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}) + 1} \tag{10}$$

L'intégrale des distributions en impulsion (ou en énergie) par rapport à p (ou à ε) donne le nombre total de particules contenues dans le volume V :

$$\int_0^\infty \frac{dN}{dp}dp = \int_0^\infty \frac{dN}{d\varepsilon}d\varepsilon = N \tag{11}$$

L'équation ci-dessus permet de déterminer le potentiel chimique μ du système. Nous avons par exemple :

$$\int_0^\infty \frac{dN}{d\varepsilon}d\varepsilon = 2\pi\frac{gV}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{\exp(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}) + 1} = N \tag{12}$$

Posons $\frac{\varepsilon}{kT} = x$ et $\frac{\mu}{kT} = \eta$. Alors :

$$N = 2\pi\frac{gV}{h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}dx}{\exp(x - \eta) + 1} \tag{13}$$

Si nous introduisons les intégrales $I_\nu(\eta)$, dites de Fermi, qui sont définies par :

$$I_\nu(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^\nu dx}{\exp(x - \eta) + 1} \tag{14}$$

nous obtenons :

$$N = 2\pi\frac{gV}{h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{3/2}I_{1/2}(\eta) \tag{15}$$

La quantité $\frac{N}{V} = \rho$ est le nombre de particules par unité de volume. D'où :

$$\rho = 2\pi\frac{g}{h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{3/2}I_{1/2}(\eta) \tag{16}$$

Connaissant $\frac{dN}{d\varepsilon}$, nous pouvons calculer l'énergie totale du gaz :

$$E = \int_0^\infty \varepsilon\frac{dN}{d\varepsilon}d\varepsilon = 2\pi\frac{gV}{h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{5/2}I_{3/2}(\eta) \tag{17}$$

puisque pour chaque valeur de ε il y a $\frac{dN}{d\varepsilon}$ particules. Pour calculer la pression du gaz de fermions, nous allons considérer le cas où celui-ci est enfermé dans une boîte cubique. Nous verrons, dans la section 9.1.3, que le résultat obtenu est en fait indépendant du volume choisi. Les niveaux d'énergie à une particule sont donnés par l'équation (2.22). L'énergie d'un micro-état particulier du système à N particules, E_i, est égale à la somme de N énergies à une particule. Elle dépend du volume V du système et du nombre de particules N. Elle peut donc s'écrire sous la forme :

$$E_i(V, N) = \mathcal{C}_i(N)V^{-2/3} \tag{18}$$

puisque le terme $V^{-2/3}$ est commun à tous les niveaux à une particule $\varepsilon_{n_x,n_y,n_z}$. La pression est définie par (section 4.3) :

$$P = \sum_{\{\mathcal{M}\}} \mathcal{P}_i \left(-\frac{\partial E_i}{\partial V}\right) = \sum_{\{\mathcal{M}\}} \mathcal{P}_i \frac{2}{3} \mathcal{C}_i(N)V^{-5/3} = \frac{2}{3V} \sum_{\{\mathcal{M}\}} \mathcal{P}_i E_i \tag{19}$$

La somme porte sur l'ensemble $\{\mathcal{M}\}$ des micro-états à N particules et $\mathcal{P}_i$ est la probabilité d'occuper le micro-état i d'énergie E_i. Mais, par définition :

$$\sum_{\{\mathcal{M}\}} \mathcal{P}_i E_i = <E> = E \tag{20}$$

où $<E>$ est l'énergie moyenne du système qui, compte tenu des fluctuations négligeables de E autour de $<E>$, sera notée E. On en déduit par conséquent l'équation suivante :

$$\boxed{PV = \frac{2}{3}E} \tag{21}$$

C'est l'équation d'état d'un gaz parfait de fermions. En fait, cette relation a été obtenue sans faire appel à la nature particulière des particules. Elle est donc valable aussi bien pour un gaz parfait classique que pour un gaz parfait de fermions, ou de bosons. En remplaçant E par l'équation (17), nous pouvons exprimer P en fonction de η :

$$P = \frac{4\pi}{3}\frac{g}{h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{5/2}I_{3/2}(\eta) \tag{22}$$

Le grand potentiel Ψ, défini par l'équation (1.39), vaut :

$$\Psi = -PV = -\frac{4\pi}{3}\frac{gV}{h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{5/2}I_{3/2}(\eta) \tag{23}$$

Le grand potentiel Ψ est une grandeur fondamentale permettant de calculer les différentes quantités thermodynamiques. Ainsi, l'entropie totale du système est reliée à Ψ par l'équation (8.39) :

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \frac{5}{2}k\left(\frac{4\pi}{3}\frac{gV}{h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{3/2}I_{3/2}(\eta)\right) \\ &+ \frac{4\pi}{3}\frac{gV}{h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{5/2}\frac{dI_{3/2}(\eta)}{dT} \end{aligned} \tag{24}$$

or :

$$\frac{dI_{3/2}(\eta)}{dT} = \frac{dI_{3/2}}{d\eta}\frac{d\eta}{dT} = -\frac{\mu}{kT^2}\frac{dI_{3/2}}{d\eta} \tag{25}$$

et (annexe A4) :

$$\frac{dI_{3/2}(\eta)}{d\eta} = \frac{3}{2}I_{1/2}(\eta) \tag{26}$$

ce qui donne, en utilisant les équations (15) et (17) :

$$S = \frac{5}{3}\frac{E}{T} - \frac{\mu N}{T} \tag{27}$$

9.1.2 Gaz de Fermi complètement dégénéré

Un gaz de Fermi dont la température est nulle est dit *complètement dégénéré*. Il est intéressant d'étudier ce cas particulier car il permet de modéliser certains systèmes existant dans la nature, comme les nucléons dans un noyau par exemple. Lorsque le système est complètement dégénéré, son énergie totale est minimum. Les particules occupent les niveaux à une particule les plus bas mais elles ne peuvent pas toutes se mettre sur le niveau le plus profond à cause du principe d'exclusion de Pauli. On va donc disposer les N particules sur les niveaux de particule individuelle en partant de l'état le plus bas et en respectant le principe d'exclusion de Pauli. Ainsi, si le spin des particules vaut s, on peut mettre $2s + 1$ particules sur chaque niveau de particule individuelle. Le niveau d'énergie occupé le plus haut s'appelle le *niveau de Fermi* et l'énergie correspondante *l'énergie de Fermi*. Nous noterons cette dernière par le symbole ε_F. En terme d'occupation des niveaux cela signifie que tous ceux qui ont une énergie ε inférieure à ε_F sont occupés alors que ceux pour lesquels $\varepsilon > \varepsilon_F$ sont vides.

Le nombre moyen de particules dans un micro-état donné pour un gaz parfait de fermions à la température T vaut (équation 8.45) :

$$<n_i>= \frac{1}{\exp(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}) + 1} \tag{28}$$

il est important de noter que $< n_i >$ se rapporte à un micro-état et non à un niveau d'énergie. En effet, même si ce dernier n'est pas dégénéré il contient 2s+1 micro-états. Lorsque $T \to 0$ l'expression (28) est nulle si $\varepsilon > \mu$ et elle est égale à l'unité si $\varepsilon < \mu$. Le potentiel chimique à température nulle est égal à l'énergie de Fermi :

$$\mu(T = 0) = \varepsilon_F \tag{29}$$

Lorsque T augmente, le potentiel chimique μ d'un gaz de fermions diminue. Il s'annule pour une température très légèrement inférieure à $T_F = \dfrac{\varepsilon_F}{k}$. Ceci est illustré schématiquement dans la partie gauche de la figure 9.1.

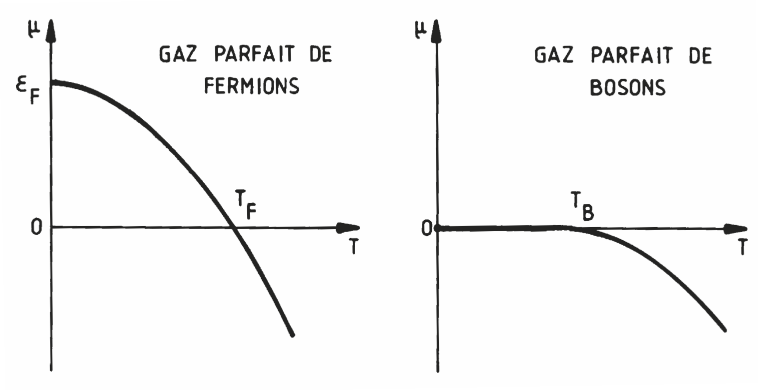


Figure 9.1

Si N est grand, on peut évaluer le nombre de micro-états comme dans la section précédente, en se plaçant dans l'espace de phase. Appelons p_F l'impulsion associée à l'énergie de Fermi :

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} \tag{30}$$

Le nombre de particules dont le module de l'impulsion p est supérieur à p_F est nul par définition. Pour calculer le nombre de particules telles que $p < p_F$, nous pouvons reprendre les résultats de la section 9.1.1 (équation 9.7) en remplaçant la pondération de Fermi-Dirac par l'unité ($< n > \ = 1$ si $p < p_F$). On trouve :

$$dN = gV\frac{4\pi p^2 dp}{h^3} \tag{31}$$

Le nombre total de particules est obtenu en intégrant l'expression précédente de 0 à p_F :

$$N = \int_0^{p_F} gV\frac{4\pi p^2 dp}{h^3} = g\frac{V}{h^3}\frac{4\pi}{3}p_F^3 \tag{32}$$

ce qui donne :

$$p_F = h\left(\frac{3}{4\pi g}\right)^{1/3}\rho^{1/3} \tag{33}$$

Remarque. Nous aurions pu obtenir l'expression (32) directement. En effet, le volume de l'espace de phase accessible au système est égal au produit du volume V dans l'espace ordinaire par le volume dans l'espace des moments. Comme $p \leqslant p_F$ pour toutes les particules, ce dernier est une sphère de rayon p_F dont le volume vaut $\frac{4}{3}\pi p_F^3$. Il faut par la suite multiplier le volume de l'espace de phase accessible, $\frac{4}{3}\pi p_F^3 V$, par le facteur de dégénérescence dû au spin, g, et diviser l'ensemble par le volume élémentaire d'une cellule, h^3.

L'énergie de Fermi vaut explicitement :

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{4\pi g}\right)^{2/3}\rho^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{2/3}\rho^{2/3} \tag{34}$$

(nous avons utilisé l'expression $h = 2\pi\hbar$). Le nombre de particules dN dont le module de l'impulsion est compris entre p et $p + dp$ est donné par l'équation (31) lorsque $p \leqslant p_F$ et il est nul lorsque $p \geqslant p_F$. Les particules d'impulsion p ont une énergie cinétique égale à $\frac{p^2}{2m}$. Le gaz étant supposé parfait, il n'a pas d'énergie potentielle et son énergie totale est égale à :

$$E = \frac{1}{2m}\int_0^{p_F} p^2 dN = \frac{2\pi g V}{mh^3}\int_0^{p_F} p^4 dp = \frac{2\pi g V}{mh^3}\frac{p_F^5}{5} \tag{35}$$

ce qui, compte tenu de l'équation (33), donne :

$$E = \frac{3}{5}\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{4\pi g}\right)^{2/3}\rho^{5/3}V = \frac{3}{5}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{2/3}\rho^{5/3}V \tag{36}$$

Soit, en utilisant la définition (34) de l'énergie de Fermi :

$$E = \frac{3}{5}\varepsilon_F N \tag{37}$$

L'énergie moyenne par particule vaut donc :

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5}\varepsilon_F \tag{38}$$

L'équation d'état d'un gaz parfait de fermions (équation 21), jointe à l'équation (37), permet de calculer la pression du gaz :

$$P = \frac{2}{3}\frac{E}{V} = \frac{2}{5}\varepsilon_F\frac{N}{V} = \frac{2}{5}\varepsilon_F\rho \tag{39}$$

D'après l'équation (34), $\varepsilon_F \propto \rho^{2/3}$, si bien que la pression d'un gaz de fermions complètement dégénéré est proportionnelle à $\rho^{5/3}$. Cela signifie qu'au zéro absolu l'énergie et la pression d'un gaz de fermions ne sont pas nulles. Cette propriété est due au principe d'exclusion de Pauli qui ne permet pas à toutes les particules de se trouver simultanément sur le niveau d'énergie le plus bas. Par conséquent, même à température nulle, les particules du gaz sont animées d'un mouvement appelé *mouvement de Fermi*. Comme l'énergie de Fermi, ε_F, est proportionnelle à $\rho^{2/3}$ les particules seront d'autant plus rapides que le nombre de particules par unité de volume sera grand.

9.1.3 Utilisation de la fonction de partition grand canonique

Dans cette section, nous allons reprendre le problème des fermions sans interaction confinés dans un volume V en partant du formalisme que nous avons développé dans le chapitre 8 qui repose sur la fonction de partition grand canonique. Celle-ci est donnée par l'expression :

$$\Xi = \sum_N \sum_r \sum_{\{j\}} \exp \beta(\mu N - E_{N,r}) \tag{40}$$

Dans l'équation (40) la sommation est faite sur tous les micro-états possibles du système dont le nombre de particules peut varier de 0 à l'infini. Avant de présenter la méthode plus en détails, il est nécessaire de faire quelques remarques sur une façon commode de représenter un état constitué de N particules indiscernables sans interaction. Dans le but d'exprimer l'énergie du micro-état à N particules $E_{N,r}$ en fonction de l'énergie des états à une particule ε_i qui sont occupés par les N particules du système, nous allons, comme dans la section 6.2, réordonner les micro-états à une particule de façon à ce qu'ils ne dépendent que d'un seul indice i. Par conséquent, si un niveau d'énergie est dégénéré, il lui correspond plusieurs micro-états caractérisés par un indice i différent. Avec cette réorganisation, l'énergie totale du système de N fermions sans interaction peut s'écrire comme la somme des énergies de chacune des particules :

$$E_{N,r} = E_{\{n_i\}} = \sum_i n_i \varepsilon_i \tag{41}$$

où ε_i est l'énergie du micro-état i à *une seule* particule, et n_i le nombre de particules occupant ce micro-état. Ce nombre n_i, qui est toujours égal à zéro ou un pour les fermions, est appelé *nombre d'occupation*. Il vaut zéro lorsque le micro-état est vide et un lorsqu'il est occupé. Le symbole $\{n_i\}$ représente l'ensemble des nombres d'occupation.

Exemple. Soient 3 fermions sans interaction occupant les niveaux ε_2, ε_4 et ε_5 d'une suite de niveaux à une particule ε_i (i varie de 0 à l'infini). Alors :

$$E_{\{n_i\}} = 0 \times \varepsilon_0 + 0 \times \varepsilon_1 + 1 \times \varepsilon_2 + 0 \times \varepsilon_3 + 1 \times \varepsilon_4 + 1 \times \varepsilon_5 + 0 \times \varepsilon_6 + \ldots$$

et l'ensemble $\{n_i\}$ peut s'écrire : $\{n_i\} = \{n_0, n_1, n_2, ...\} = \{0, 0, 1, 0, 1, 1, 0, 0, 0, ...\}$

Comme le nombre total de particules est égal à N, on doit avoir :

$$\sum_{i=0}^{\infty} n_i = N \tag{42}$$

L'utilisation des nombres d'occupation permet de définir sans ambiguïté les micro-états d'un système constitué de N particules indiscernables. Cette méthode tient en effet automatiquement compte de l'indiscernabilité des particules et permet de dénombrer exactement les micro-états.

Exemple. Si on a $\{n_i\} = \{0, 1, 1, 0, 0, ...\}$, cela signifie que l'on a une particule sur le niveau ε_1 et l'autre sur le niveau ε_2. On a un seul micro-état à 2 particules défini par la donnée de $\{n_i\}$. Rappelons (*cf.* Chapitre 2) que si les particules étaient discernables on aurait au contraire 2 micro-états différents. En effet, si une particule est représentée par le symbole A et l'autre par le symbole B, il existe deux configurations distinctes : $\varepsilon_1(A), \varepsilon_2(B)$ ou $\varepsilon_1(B), \varepsilon_2(A)$.

> ***Remarque.*** Insistons encore sur le fait que, lorsqu'il y a dégénérescence des niveaux à une particule, plusieurs niveaux à une particule peuvent correspondre à une même valeur de l'énergie. Reprenons l'exemple de la boîte cubique et, parmi ses niveaux à une particule, considérons le deuxième d'entre eux. Dans la section 2.2.2, nous avons trouvé, pour des fermions de spin $\frac{1}{2}$, que cet état était six fois dégénéré. On peut en effet avoir $n_x = 1$, $n_y = 0$, $n_z = 0$, $s_z = \pm\frac{1}{2}$; $n_x = 0$, $n_y = 1$, $n_z = 0$, $s_z = \pm\frac{1}{2}$ ou $n_x = 0$, $n_y = 0$, $n_z = 1$, $s_z = \pm\frac{1}{2}$. Cela signifie que l'ensemble $\{j\}$ introduit dans l'expression (40) contient plus d'un élément. Dans cet exemple particulier où les fermions ont un spin $\frac{1}{2}$, une numérotation naturelle des micro-états serait la suivante :
>
> $$\begin{aligned} \varepsilon_0 &= \varepsilon_{111}(s_z = -\frac{1}{2})\,;\, \varepsilon_1 = \varepsilon_{111}(s_z = +\frac{1}{2})\,;\, \varepsilon_2 = \varepsilon_{211}(s_z = -\frac{1}{2}) \\ \varepsilon_3 &= \varepsilon_{211}(s_z = +\frac{1}{2})\,;\, \varepsilon_4 = \varepsilon_{121}(s_z = -\frac{1}{2})\,;\, \varepsilon_5 = \varepsilon_{121}(s_z = +\frac{1}{2}) \\ \varepsilon_6 &= \varepsilon_{112}(s_z = -\frac{1}{2})\,;\, \varepsilon_7 = \varepsilon_{112}(s_z = +\frac{1}{2}) \textit{ etc.} \end{aligned}$$
>
> Dans cette nouvelle numérotation des micro-états à une particule, on a
>
> $$\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = \varepsilon_7.$$
>
> L'indice i, relatif à ε_i désigne maintenant un seul micro-état. Dans le cas des fermions, ce micro-état ne peut pas être occupé par plus d'une particule à cause du principe de Pauli.

Pour traiter le problème d'un gaz parfait de fermions, on utilise Ξ de préférence à la fonction de partition canonique $\mathcal{Z}(N)$ associée à un nombre de particules constant. En effet cette dernière s'écrit :

$$\mathcal{Z}(N) = \tilde{\sum_{\{n_i\}}} \exp(-\beta E_{\{n_i\}}) = \tilde{\sum_{\{n_i\}}} \exp(-\beta \sum_i n_i \varepsilon_i) \tag{43}$$

où la somme, notée $\tilde{\sum}$, tient compte de la contrainte :

$$\sum_i n_i = N \tag{44}$$

qui exprime la conservation du nombre de particules. Ceci est délicat à mettre en oeuvre et il est préférable d'utiliser la fonction de partition grand canonique où le nombre total de particules peut varier et prendre n'importe quelle valeur. Bien que (40) puisse s'écrire sous la forme :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\frac{\mu N}{kT}) \tilde{\sum_{\{n_i\}}} \exp(-\frac{n_i \varepsilon_i}{kT}) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\frac{\mu N}{kT}) \mathcal{Z}(N) \tag{45}$$

cela ne simplifie pas le problème car il faut calculer $\mathcal{Z}(N)$ pour N fixé puis, comme précédemment, sommer sur N. Il est plus commode de sommer directement sur l'ensemble

$\{n_i\}$ sans la contrainte (44). Dans ce cas on obtient :

$$\Xi = \sum_{\{n_i\}} \exp\left(\sum_i \frac{\mu n_i - n_i \varepsilon_i}{kT}\right) \tag{46}$$

où nous avons remplacé N par son expression (44), en fonction de n_i. Dans l'équation (46), la somme entre parenthèses porte sur tous les micro-états à une particule. Ceux-ci sont numérotés de zéro à l'infini. La seconde somme porte sur tous les ensembles $\{n_i\}$ des nombres d'occupation. L'exponentielle de l'équation (46) peut aussi s'écrire :

$$\exp\left(\sum_i \frac{\mu n_i - \varepsilon_i n_i}{kT}\right) = \prod_i \exp\left(\frac{\mu n_i - \varepsilon_i n_i}{kT}\right) \tag{47}$$

Remarque. Le passage de l'expression (45) à (46) n'est pas trivial. Il est valable pour des fermions comme pour des bosons. Nous allons l'illustrer sur un exemple simple qui permet d'en mieux comprendre l'essence. Supposons que nous ayons à évaluer la somme $\mathcal{S} = \sum_{N=0}^{\infty} \tilde{\sum_{n_1+n_2=N}} a^{n_1} b^{n_2}$ (cela pourrait être la fonction de partition associée à un système ne contenant que deux micro-états à une particule). La somme $\tilde{\sum_{n_1+n_2=N}}$ signifie qu'il faut sommer sur tous les couples (n_1, n_2) tels que $n_1 + n_2 = N$. On peut donc l'écrire comme $\sum_{n=0}^{N} a^n b^{N-n}$. Pour chaque valeur de n on a une séquence de termes. Par exemple :

$$\begin{array}{lllll} N & = & 0 & & 1 \\ N & = & 1 & & a+b \\ N & = & 2 & & a^2+ab+b^2 \\ N & = & 3 & & a^3+a^2b+ab^2+b^3 \end{array}$$

....

La somme de toutes les lignes donne $\mathcal{S}$. On obtient le même résultat en groupant les termes de façon un peu différente, en sommant le long d'une ligne oblique : $\mathcal{S} = (1+b+b^2+b^3+\ldots) + a(1+b+b^2+b^3+\ldots) + a^2(1+b+b^2+b^3+\ldots)+\ldots$ On en déduit $\mathcal{S} = \left(\sum_{n=0}^{\infty} a^n\right)\left(\sum_{m=0}^{\infty} b^m\right)$. C'est précisément ce que nous avons fait en passant de (45) à (46).

Pour effectuer la somme portant sur $\{n_i\}$ dans l'équation (46), il suffit de remarquer que, pour les fermions, n_i ne peut prendre que deux valeurs, 0 ou 1, puisque chaque micro-état i à une particule peut être vide ($n_i = 0$) ou occupé ($n_i = 1$). Donc :

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{\{n_i\}} \prod_i \exp\left(\frac{\mu n_i - \varepsilon_i n_i}{kT}\right) = \prod_i \sum_{n_i=0}^{1} \exp\left(\frac{\mu n_i - \varepsilon_i n_i}{kT}\right) \\ &= \prod_i \left\{1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right)\right\} \end{aligned} \tag{48}$$

ce qui conduit à :

$$\text{Log}\ \Xi = \sum_{i=0}^{\infty} \text{Log}\ \left\{1 + \exp(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT})\right\} \tag{49}$$

et nous permet de calculer le grand potentiel Ψ :

$$\Psi = -kT\ \text{Log}\ \Xi = -kT \sum_{i=0}^{\infty} \text{Log}\ \left\{1 + \exp(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT})\right\} = -\sum_i \psi_i \tag{50}$$

où ψ_i est le grand potentiel associé au micro-état i. On peut vérifier que le nombre d'occupation moyen du micro-état i, donné par l'équation (8.45), vaut :

$$<n_i> = -\frac{\partial \psi_i}{\partial \mu} = \frac{\exp(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT})}{1 + \exp(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT})} = \frac{1}{\exp(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}) + 1} \tag{51}$$

Utilisons à présent les équations (8.38) à (8.40) pour calculer quelques quantités thermodynamiques :

$$P = kT \left(\frac{\partial\ \text{Log}\ \Xi}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\sum_i \frac{1}{\exp(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}) + 1} \frac{d\varepsilon_i}{dV} \tag{52}$$

$$N = kT \left(\frac{\partial\ \text{Log}\ \Xi}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \sum_i \frac{1}{\exp(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}) + 1} \tag{53}$$

$$\begin{aligned} S &= kT \left(\frac{\partial\ \text{Log}\ \Xi}{\partial T}\right)_{V,\mu} + k\ \text{Log}\ \Xi \\ &= -k \sum_i \frac{(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT})}{\exp(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}) + 1} + k \sum_i \text{Log}\ \left\{1 + \exp(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT})\right\} \end{aligned} \tag{54}$$

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial\ \text{Log}\ \Xi}{\partial T}\right)_{V,\mu} + kT\mu \left(\frac{\partial\ \text{Log}\ \Xi}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{\exp(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}) + 1} \tag{55}$$

En comparant les équations (53-55), on retrouve l'équation (8.32). D'autre part, à partir de (53), on constate que :

$$N = \sum_i <n_i> \tag{56}$$

dont l'interprétation est évidente. Pour la pression, donnée par (52), on peut écrire :

$$P = -\sum_i <n_i> \frac{d\varepsilon_i}{dV} \tag{57}$$

Pour des particules dans une boîte cubique $\frac{d\varepsilon_i}{dV} = -\frac{2}{3}\frac{\varepsilon_i}{V}$ (*cf.* équation (18) déduite de l'équation (2.22)), donc :

$$P = \frac{2}{3}\sum_i <n_i> \frac{\varepsilon_i}{V} = \frac{2}{3}\frac{E}{V} \tag{58}$$

ce qui nous permet de retrouver une fois de plus l'équation d'état d'un gaz parfait : $PV = \frac{2}{3}E$.

> ***Remarque.*** Il est important d'insister sur le fait que pour étudier les gaz de Fermi ou de Bose, on applique l'ensemble grand canonique aux micro-états à une particule et non aux particules elles-mêmes. La philosophie de l'approche est donc différente de celle que nous avons utilisée dans le chapitre 7 où nous avons étudié les propriétés d'une particule à l'aide de l'ensemble canonique. Par voie de conséquence, la fonction de partition grand canonique est le produit des fonctions de partition associées à chaque micro-état. Comme ceux-ci sont discernables les uns des autres, il n'y a pas lieu d'introduire le fameux facteur $N!$ nécessaire à un traitement correct du gaz parfait classique (sections 5.4 et 5.5).

Les expressions que nous avons obtenues dans cette section peuvent sembler à première vue différentes de celles que nous avons calculées dans la section 9.1.1. En fait, il n'en est rien. En effet, la somme $\sum_i$ portant sur tous les micro-états à une particule peut être remplacée, lorsque les niveaux d'énergie sont nombreux et rapprochés, par une intégrale sur l'énergie des états à une particule. Nous avons vu, dans la section 9.1.1, que le nombre de micro-états à une particule dont l'énergie est comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ est égale, lorsque $\varepsilon > 0$, à :

$$g\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon} \tag{59}$$

Cette expression résulte du dénombrement des micro-états dans l'espace de phase (équation 2). L'équation (59) représente en quelque sorte la dégénérescence des niveaux d'énergie compris entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$. En conséquence, pour les systèmes macroscopiques, une excellente approximation des expressions obtenues dans cette section peut être faite par la substitution suivante :

$$\sum_i \ldots \rightarrow g\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty \sqrt{\varepsilon}\ldots d\varepsilon \tag{60}$$

celle-ci permet de retrouver tous les résultats de la section 9.1.1. Par exemple :

$$N = \sum_i \frac{1}{\exp(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}) + 1} = g\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{\exp(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}) + 1} \tag{61}$$

On retrouve l'équation (12). Nous laissons le soin au lecteur de vérifier les autres équations. L'approximation (60) n'est valable que pour les énergies ε qui ne sont pas trop proches du niveau le plus bas. Pour une boîte cubique, il faut typiquement que $\varepsilon \gg \frac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}}$ et que le nombre de particules soit grand, *i.e.* être dans le cadre de la limite thermodynamique. Ceci n'est pas un problème pour un gaz classique, ou pour un

gaz de fermions contenant beaucoup de particules, car le nombre de particules occupant les niveaux les plus bas est faible comparé au nombre de particules restant. Nous verrons par contre que ce n'est pas vrai pour un gaz de bosons à basse température.

Il est intéressant à ce stade d'étudier la limite classique. Celle-ci correspond au cas où la température n'est pas trop proche du zéro absolu, lorsque la densité du gaz n'est pas trop grande. Lorsque cette situation est réalisée $kT \gg \varepsilon_F(\sim \rho^{2/3})$. L'examen de la figure 1 montre que la condition $-\frac{\mu}{kT} \gg 1$, donc $e^{-\mu/kT} \gg 1$, va être très vite satisfaite. Dans ce cas, le nombre d'occupation moyen d'un micro-état donné i, devient :

$$<n_i>= \frac{1}{\exp(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}) + 1} \simeq e^{\frac{\mu}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \tag{62}$$

Nous retrouvons la distribution de *Maxwell-Boltzmann*. Elle est proportionnelle à $\exp(-\frac{\varepsilon_i}{kT})$ et elle se substitue à la distribution de Fermi-Dirac dans le cas classique. Nous remarquons également que, dans le cas où la distribution de Boltzmann s'applique, le nombre d'occupation $<n_i> \ll 1$.

À partir de l'expression (28), on peut obtenir les quantités $\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}$ et $\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right)$, en fonction de $<n_i>$. Si l'on reporte ces expressions dans l'équation (54), on obtient, après quelques manipulations élémentaires :

$$S = -k \sum_i \left[<n_i> \text{ Log } <n_i> +(1- <n_i>) \text{ Log } (1- <n_i>)\right] \tag{63}$$

L'expression (63) permet de calculer l'entropie d'un gaz parfait de fermions à partir des *nombres d'occupation moyens*. Il est important de noter que $<n_i> \neq n_i$. En effet, n_i ne peut prendre que deux valeurs 0 ou 1, alors que $<n_i>$ peut prendre n'importe quelle valeur comprise entre 0 et 1. L'intérêt de l'expression (63) provient de ce qu'on peut l'utiliser comme la définition de l'entropie d'un gaz de Fermi hors d'équilibre. Dans ce cas, les $<n_i>$ ne sont plus donnés par la distribution de Fermi-Dirac.

Remarque. À ce stade, il est possible de relier (63) à l'expression de l'entropie d'information que nous avons obtenue dans la section 3.3.2. Pour cela, introduisons $\mathcal{P}_i^{(1)}$ la probabilité pour que le micro-état à une particule i soit occupé et $\mathcal{P}_i^{(0)}$ la probabilité pour qu'il ne le soit pas. On a : $\mathcal{P}_i^{(0)} + \mathcal{P}_i^{(1)} = 1$ et $0 \times \mathcal{P}_i^{(0)} + 1 \times \mathcal{P}_i^{(1)} =<n_i>$. Par conséquent :

$$\mathcal{P}_i^{(0)} = 1- <n_i> \qquad \text{et} \qquad \mathcal{P}_i^{(1)} =<n_i> \tag{64}$$

d'où :

$$S = -k \sum_i \left(\mathcal{P}_i^{(0)} \text{ Log } \mathcal{P}_i^{(0)} + \mathcal{P}_i^{(1)} \text{ Log } \mathcal{P}_i^{(1)}\right) \tag{65}$$

L'information manquante est la somme des informations manquantes associées à chacun des micro-états.

9.1.4 Gaz de Fermi à basse température

La plupart des quantités obtenues dans la section 9.1.1 sont exprimées en fonction des intégrales de Fermi $I_\nu(\eta)$. Il n'est pas possible de calculer celles-ci analytiquement. Elle peuvent être évaluées numériquement mais les calculs pratiques des quantités thermodynamiques ne sont pas simples comme nous allons le voir dans l'exemple suivant :

Pour calculer l'énergie d'un système de N particules, confinées dans un volume V à température T, il faut utiliser l'équation (17) et donc connaître la valeur du paramètre η (ou du potentiel chimique μ). Ce dernier se calcule en utilisant l'équation (15) dans laquelle l'expression de η n'est pas explicite. Par conséquent, il faut tout d'abord chercher numériquement la valeur de η qui satisfait à l'équation (15) et utiliser celle-ci pour calculer E à l'aide de (17).

Lorsque la température n'est pas trop élevée, *i.e.* si $kT \ll \varepsilon_F$, on peut utiliser un développement limité pour $I_\nu(\eta)$ qui permet d'obtenir des formules analytiques approchées qui en sont d'excellentes approximations. Les développements utilisés sont donnés dans l'annexe A4. Appliquons ces résultats aux cas qui nous intéressent. Considérons N fermions à température nulle. Leur nombre est relié à l'énergie de Fermi par les équations (30) et (32). Si l'on chauffe légèrement le système, ce nombre de particule ne change pas. Il est alors relié au potentiel chimique par l'intermédiaire de la relation (15), ce qui permet d'écrire :

$$\frac{2}{3}\,\varepsilon_F^{3/2} = (kT)^{3/2} I_{1/2}(\eta) \tag{66}$$

avec $\eta = \dfrac{\mu}{kT}$. À basse température ($\eta \gg 1$), on peut utiliser pour $I_{1/2}(\eta)$ le développement donné dans l'annexe A4. On obtient :

$$\frac{2}{3}\,\varepsilon_F^{3/2} = (kT)^{3/2}\,\frac{2}{3}\left(\frac{\mu}{kT}\right)^{3/2}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right] \tag{67}$$

soit :

$$\varepsilon_F^{3/2} = \mu^{3/2}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right] \tag{68}$$

Le terme en $\left(\dfrac{kT}{\mu}\right)^2$ est une correction par rapport à l'unité. Donc, à l'ordre zéro, on a $\varepsilon_F \sim \mu$. À l'ordre deux en T il suffit donc de remplacer μ, dans le terme correctif, par ε_F, ce qui donne :

$$\mu = \frac{\varepsilon_F}{\left[1 + \dfrac{\pi^2}{8}\left(\dfrac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2\right]^{2/3}} \simeq \varepsilon_F\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2\right] \tag{69}$$

En résumé, on obtient la relation suivante qui est valable lorsque $kT \ll \varepsilon_F$:

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \tag{70}$$

En utilisant cette équation, ainsi que les développements limités de $I_\nu(\eta)$ donnés dans l'annexe A4, on trouve, après quelques opérations élémentaires :

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \tag{71}$$

$$S = \frac{\pi^2}{2} Nk \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right) \tag{72}$$

$$P = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \tag{73}$$

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} Nk \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right) \tag{74}$$

On retrouve avec l'équation (72) le troisième principe de la thermodynamique. À basse température, il est bon de noter que l'énergie et la pression d'un gaz de Fermi sont supérieures à la valeur qu'elles auraient si ce gaz avait un comportement classique. Ceci provient du principe d'exclusion de Pauli qui induit une certaine « répulsion » entre les particules. Lorsque la température augmente, le gaz de Fermi se comporte comme un gaz classique.

L'évolution de la distribution de Fermi en fonction de la température est illustrée dans la figure 2. Pour $T = 0$, tous les états dont l'énergie est inférieure à ε_F sont occupés. Pour $T > T_F = \varepsilon_F/k$, la probabilité d'occupation des niveaux devient petite devant l'unité et le gaz de Fermi a un comportement qui tend vers celui d'un gaz classique.

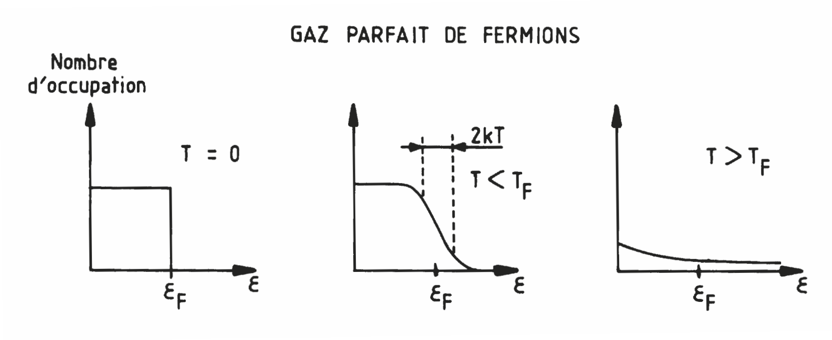


Figure 9.2

9.2 GAZ PARFAIT DE BOSE

Nous allons à présent considérer N particules de spin nul ou entier (bosons), de masse m (sauf pour les photons) et sans interaction, enfermés dans un volume V. Nous supposons que ce système est en équilibre avec un thermostat à la température T. Nous allons étudier quelques propriétés de ce gaz parfait de bosons en passant brièvement sur les démonstrations qui sont similaires à celles que nous avons présentées précédemment pour le gaz de Fermi.

9.2.1 Première approche

Nous allons procéder ici de façon analogue à celle que nous avons décrite dans la section 9.1.1 pour les fermions. Comme nous l'expliciterons plus loin, cette approche n'est valable que si le niveau d'énergie à une particule le plus bas n'est pas très occupé, *i.e.* si la température n'est pas trop petite. Par commodité, nous choisirons le niveau le plus bas comme origine de l'échelle des énergies. En effet, pour un système macroscopique, ce niveau correspond à une valeur extrêmement faible de l'énergie (*cf.* section 2.1.3). Il faut néanmoins garder à l'esprit que l'impulsion d'une particule enfermée dans un volume fini ne peut pas être nulle à cause du principe d'incertitude de Heisenberg. Ceci étant posé, le raisonnement tenu dans la section 9.1.1 est valable pour les bosons à condition de remplacer la formule (3) par la distribution de Bose-Einstein :

$$\frac{1}{\exp(\frac{\varepsilon - \mu}{kT})\text{-}1} \tag{75}$$

Comme le nombre d'occupation, donné par l'expression ci-dessus, ne peut pas être négatif, on en déduit que le potentiel chimique μ doit toujours être inférieur à l'énergie du niveau le plus bas, ε_0, que nous avons choisi nul par convention. Par conséquent, $\mu \leqslant 0$. L'évolution du potentiel chimique en fonction de la température du thermostat est montrée schématiquement dans la figure 1 dont nous préciserons certains détails par la suite.

Comme la démarche est analogue à celle de la section 9.1.1, où il suffit de remplacer l'expression (3) par (75) (*i.e.* de changer un signe + en signe $-$), nous ne présenterons ici que les principaux résultats : le potentiel chimique est défini par l'équation :

$$N = 2\pi \frac{gV}{h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{3/2}J_{1/2}(\eta) \tag{76}$$

analogue à (15), où $\eta = \dfrac{\mu}{kT}$ et où $J_\nu(\eta)$ est une intégrale définie par :

$$J_\nu(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^\nu dx}{\exp(x - \nu) - 1} \tag{77}$$

que l'on appelle intégrale de Bose. L'énergie interne du système est donnée par :

$$E = 2\pi \frac{gV}{h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{5/2}J_{3/2}(\eta) \tag{78}$$

La pression du gaz de Bose vaut :

$$P = \frac{4\pi}{3}\frac{g}{h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{5/2}J_{3/2}(\eta) \tag{79}$$

L'équation d'état du gaz de Bose est la même que celle du gaz de Fermi ou d'un gaz classique ; elle est donnée par l'expression (21). Enfin le grand potentiel a pour expression :

$$\Psi = -PV = -\frac{4\pi}{3}\frac{gV}{h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{5/2}J_{3/2}(\eta) \tag{80}$$

L'entropie, elle, est toujours donnée par la relation (27).

9.2.2 Utilisation de la fonction de partition grand canonique

Tout comme le gaz de Fermi, le gaz de Bose peut être traité en utilisant l'ensemble grand canonique. La démarche est analogue à celle de la section 9.1.3 et nous ne signalerons ici que les différences. La première apparaît dans l'équation (48) où la somme sur le nombre d'occupation n'est plus effectuée de 0 à 1, comme pour les fermions, mais de 0 à l'infini, puisque plusieurs bosons peuvent occuper le même micro-état à une particule. La fonction de partition grand canonique s'écrit par conséquent :

$$\Xi = \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu n_i - \varepsilon_i n_i}{kT}\right) \tag{81}$$

La somme qui intervient dans l'équation ci-dessus est une progression géométrique de raison $\exp(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}) < 1$ dont le premier terme est égal à 1. Le résultat vaut :

$$\sum_{n_i=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu n_i - \varepsilon_i n_i}{kT}\right) = \frac{1}{1 - \exp(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT})} \tag{82}$$

Par conséquent :

$$\Xi = \prod_i \frac{1}{1 - \exp(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT})} \tag{83}$$

$$\text{Log}\,\Xi = -\sum_i \text{Log}\left\{1 - \exp(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT})\right\} \tag{84}$$

Le grand potentiel vaut :

$$\Psi = -kT\,\text{Log}\,\Xi = kT \sum_i \text{Log}\left\{1 - \exp(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT})\right\} \tag{85}$$

En utilisant les expressions (8.38-8.40) on peut calculer quelques quantités thermodynamiques :

$$P = kT\left(\frac{\partial \operatorname{Log}\Xi}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\sum_i \frac{1}{\exp(\frac{\varepsilon_i-\mu}{kT})-1}\frac{d\varepsilon_i}{dV} \tag{86}$$

$$N = kT\left(\frac{\partial \operatorname{Log}\Xi}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \sum_i \frac{1}{\exp(\frac{\varepsilon_i-\mu}{kT})-1} \tag{87}$$

$$S = kT\left(\frac{\partial \operatorname{Log}\Xi}{\partial T}\right)_{V,\mu} + k\operatorname{Log}\Xi$$

$$= -k\sum_i \frac{(\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT})}{\exp(\frac{\varepsilon_i-\mu}{kT})-1} - k\sum_i \operatorname{Log}\left\{1-\exp(\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT})\right\} \tag{88}$$

$$E = kT^2\left(\frac{\partial \operatorname{Log}\Xi}{\partial T}\right)_{V,\mu} + kT\mu\left(\frac{\partial \operatorname{Log}\Xi}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{\exp(\frac{\varepsilon_i-\mu}{kT})-1} \tag{89}$$

Les résultats de la section 9.2.2 sont équivalents à ceux de la section 9.2.1 dans la mesure où la substitution (60) est valable. Cela n'est vrai que si l'état d'énergie le plus bas ($\varepsilon_0 = 0$) n'est que très faiblement occupé. En effet, à cause du terme $\sqrt{\varepsilon}$ présent sous l'intégrale (60), le terme correspondant à $\varepsilon = 0$ ne contribue pas à l'intégrale alors qu'il contribue dans les sommes (86-89). Si la proportion des N particules occupant le micro-état $\varepsilon = 0$ est importante, l'erreur commise est grande et il n'est pas possible de faire la substitution (60). Le problème peut se poser pour les bosons car plusieurs particules peuvent occuper ce micro-état, ce qui n'est pas le cas pour un gaz de Fermi à cause du principe d'exclusion de Pauli.

Lorsque la température n'est pas trop proche du zéro absolu (*cf.* figure 1), le potentiel chimique devient très négatif et $-\frac{\mu}{kT} \gg 1$. Comme pour les fermions, on a alors :

$$<n_i>= \frac{1}{\exp(\frac{\varepsilon_i-\mu}{kT})-1} \approx e^{\frac{\mu}{kT}}e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \tag{90}$$

On retrouve la distribution de Maxwell-Boltzmann ce qui signifie que le gaz a un comportement classique. Dans cette situation, $<n_i>\ll 1$. Nous obtenons donc la justification formelle des conditions d'application de l'approximation qui consiste à traiter classiquement un gaz parfait. À partir de l'équation (88) on peut, comme pour les fermions (section 9.1.3), calculer l'entropie en fonction du nombre moyen d'occupation des micro-états (équation 75). On trouve :

$$S = k\sum_i \left[(1+<n_i>)\operatorname{Log}(1+<n_i>) - <n_i> \operatorname{Log} <n_i>\right] \tag{91}$$

Cette expression peut être utilisée pour définir l'entropie d'un gaz de Bose hors d'équilibre.

9.2.3 Condensation de Bose-Einstein

Contrairement au cas des fermions, nous avons vu que l'on peut mettre un nombre quelconque de bosons dans un micro-état particulier. Lorsque la température du système est nulle, tous les bosons doivent se trouver dans l'état de plus basse énergie, $\varepsilon = 0$. Cet état est exclus dans l'expression (76) et cette dernière n'est donc égale qu'au nombre de particules qui ne sont pas dans l'état $\varepsilon = 0$. Appelons $N_{\varepsilon>0}$ ce nombre. Nous avons :

$$N_{\varepsilon>0} = 2\pi \frac{gV}{h^3}(2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{\exp(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}) - 1} \tag{92}$$

Le nombre de bosons dans l'état $\varepsilon = 0$ est, quant à lui, égal à :

$$N_{\varepsilon=0} = N - N_{\varepsilon>0} \tag{93}$$

Lorsque T est élevée, $N_{\varepsilon=0} \ll N_{\varepsilon>0}$, et l'équation (76) permet de calculer convenablement le nombre total de particules (la substitution (60) est une bonne approximation). À $T = 0$, ce n'est plus le cas car toutes les particules sont dans le micro-état correspondant à $\varepsilon = 0$, par conséquent :

$$< n_0 >= N = \frac{1}{\exp(-\frac{\mu}{kT}) - 1} \tag{94}$$

d'où :

$$-\frac{\mu}{kT} = \text{ Log } (1 + \frac{1}{N}) \approx \frac{1}{N} \tag{95}$$

puisque N est grand. On en conclut qu'à $T = 0$, $\mu = 0$. Lorsque T augmente, tout en restant très basse, la majorité des bosons se trouve encore dans le micro-état d'énergie $\varepsilon = 0$ et le potentiel chimique est négatif, mais très faible en valeur absolue. Par exemple, si $N \sim \mathcal{N} = 6,02\ 10^{23}$ et si $N_{\varepsilon=0} = 10^{20}$, on voit que $\mu \sim 10^{-20}kT$, ce qui est extrêmement petit. On peut donc considérer que le potentiel chimique est pratiquement nul dans ces conditions. Dans ce cas, le nombre de bosons qui se trouvent dans les états excités à une particule est donné par :

$$N_{\varepsilon>0} = 2\pi \frac{gV}{h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}dx}{\exp(x) - 1} \tag{96}$$

L'intégrale définie ci-dessus vaut (*cf.* annexe A5) $\frac{\sqrt{\pi}}{2}\zeta(\frac{3}{2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}2,612$. D'où :

$$N_{\varepsilon>0} = 2,612 \frac{gV}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2} \tag{97}$$

On appelle *température de Bose*, T_B, la valeur de T pour laquelle $N_{\varepsilon>0} = N$. Elle représente la température à partir de laquelle l'expression (76) est valable (il ne reste alors qu'une quantité infime de bosons dans l'état fondamental $\varepsilon = 0$). Elle est donnée par :

$$N = 2,612 \frac{gV}{h^3}(2\pi mkT_B)^{3/2} \tag{98}$$

soit :

$$T_B = \frac{h^2}{2\pi mk}\left(\frac{N}{2,612gV}\right)^{2/3} = \frac{3,31\hbar^2}{mk}\left(\frac{N}{gV}\right)^{2/3} \tag{99}$$

En divisant l'équation (97) par l'équation (98) on obtient :

$$N_{\varepsilon>0} = N\left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2} \tag{100}$$

Si $T < T_B$, le nombre de bosons dans le micro-état $\varepsilon = 0$ est égal à :

$$N_{\varepsilon=0} \approx N\left[1 - \left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2}\right] \tag{101}$$

Si l'on fait décroître la température T au dessous de la valeur T_B, la population des bosons dans le micro-état $\varepsilon = 0$ a tendance à augmenter. On appelle ce phénomène *la condensation de Bose-Einstein*. Il ne s'agit pas d'une condensation dans l'espace réel mais d'une condensation dans l'espace des impulsions : les bosons ont tendance à s'accumuler dans le micro-état de plus faible énergie. Lorsque $T < T_B$, il est intéressant de calculer l'expression de quelques quantités thermodynamiques associées au gaz de Bose. Comme $\mu = 0$, $\eta = 0$. L'énergie interne vaut (équation 78) :

$$E = 2\pi\frac{gV}{h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{5/2}J_{3/2}(0) \tag{102}$$

Comme $J_{3/2}(0) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}\zeta(\frac{5}{2}) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}1,34$ (annexe A5), on en déduit :

$$E = 1,34\frac{3}{2}\frac{gV}{h^3}(2\pi m)^{3/2}(kT)^{5/2} \tag{103}$$

ou, en utilisant l'équation (99) :

$$E = 0,77NkT\left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2} \tag{104}$$

ce qui permet de calculer la capacité calorifique à volume constant :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 1,93Nk\left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2} = \frac{5}{2}\frac{E}{T} \tag{105}$$

L'entropie, qui est reliée au grand potentiel par $S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{V,\mu}$, se déduit aisément de l'équation (80) :

$$S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{V,\mu} = 1,28Nk\left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2} = \frac{5}{3}\frac{E}{T} \tag{106}$$

Elle tend vers zéro lorsque $T \to 0$, en accord avec le troisième principe de la thermodynamique. On peut vérifier que :

$$F = E - TS = -\frac{2}{3}E = \Psi + \mu N = \Psi \tag{107}$$

puisque $\mu = 0$. L'expression ci-dessus permet également de calculer la pression :

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = 0,0851 g \frac{m^{3/2}(kT)^{5/2}}{\hbar^3} \tag{108}$$

Ainsi, lorsque $T < T_B$, la pression ne dépend que de la température du système et non de son volume. Ceci provient de ce que les particules qui se trouvent dans l'état $\varepsilon = 0$ ont une impulsion nulle (ou presque) et, par conséquent, ne créent pas de pression sur les parois du récipient. Il faut néanmoins noter que, pour un système fini, P ne peut être rigoureusement nulle mais qu'elle donne, à l'échelle macroscopique, une contribution extrêmement faible. L'examen des formules ci-dessus montre que lorsque $T < T_B$, l'énergie et la pression d'un gaz de Bose sont inférieures à la valeur qu'elles auraient si ce gaz avait un comportement classique. Cela peut s'expliquer par l'accumulation de ces particules dans l'état d'énergie le plus bas. De manière imagée cela revient à dire qu'il y a une certaine « attraction » des bosons entre eux (nous avons vu précédemment qu'il y a une certaine « répulsion » pour les fermions). Lorsque T est suffisamment élevée, le gaz de Bose, tout comme le gaz de Fermi, se comporte comme un gaz classique.

9.2.4 Le rayonnement du corps noir

Une des applications importantes du gaz de Bose concerne l'émission d'un rayonnement électromagnétique par un corps chauffé à la température T (rayonnement du corps noir). Ce rayonnement est constitué de photons qui sont des particules de spin 1, donc des bosons. La linéarité des équations de Maxwell (principe de superposition de l'électromagnétisme) implique que ce gaz de photons peut être considéré comme parfait. De plus, la théorie de la relativité entraîne que le photon ne peut avoir que deux états de polarisation transverse (la polarisation longitudinale est interdite pour un photon réel). La dégénérescence en spin n'est donc pas de trois comme le laisserait penser la valeur du spin qui est égale à 1, mais de deux seulement. En fait, la définition du spin pour un photon est un abus de langage car il n'est pas possible de se placer dans un référentiel où le photon est au repos (la vitesse de la lumière est la même dans tous les référentiels). En résumé, il faut toujours prendre pour le facteur de dégénérescence associé au spin des photons : $g = 2$.

Nous allons considérer une cavité portée à la température T. Celle-ci est peuplée de photons qui sont émis et absorbés par les parois. Lorsque la vitesse d'une particule est proche de celle de la lumière, c, il n'est plus possible d'appliquer la mécanique classique et il faut utiliser la mécanique relativiste. Dans ce cadre, la relation entre l'énergie et l'impulsion d'un photon est donnée par la relation :

$$E = pc \tag{109}$$

Si on prend le point de vue ondulatoire, un photon se propage comme une onde de pulsation ω, de fréquence ν, et de longueur d'onde λ. Ces différentes quantités sont reliées entre elles par :

$$E = \hbar\,\omega = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = pc \tag{110}$$

Comme le nombre de photons contenus dans la cavité maintenue à la température T est variable, il est tout indiqué d'utiliser l'ensemble grand canonique pour traiter ce problème. À l'équilibre, l'énergie libre du système, dont le volume et la température sont fixés, doit être minimum. Comme le nombre de particules est la seule quantité qui peut varier, on a :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu = 0 \tag{111}$$

ce qui signifie que le potentiel chimique du gaz de photons est nul : c'est un gaz de Bose dégénéré. Le nombre moyen de photons, $< n_i >$, qui sont dans un micro-état d'énergie $\varepsilon_i = \hbar\,\omega_i$ (*i.e.* de pulsation ω_i) est donné par la distribution de Bose-Einstein dans laquelle $\mu = 0$:

$$<n_i>= \frac{1}{\exp(\dfrac{\hbar\,\omega_i}{kT}) - 1} \tag{112}$$

Cette distribution, associée aux photons, est appelée *distribution de Planck*. Le nombre de micro-états dont le module de l'impulsion, dans le volume V, est compris entre p et $p + dp$ est donné par :

$$gV\frac{4\pi p^2 dp}{h^3} = \frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \tag{113}$$

puisque $g = 2$. C'est aussi le nombre de micro-états dont la pulsation est comprise entre ω et $\omega + d\omega$. Le nombre de photons dN_ω, dont la pulsation est comprise entre ω et $\omega + d\omega$ est obtenu en multipliant le nombre précédent par le nombre d'occupation moyen d'un micro-état :

$$dN_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^2 d\omega}{\exp(\dfrac{\hbar\,\omega}{kT}) - 1} \tag{114}$$

Si l'on utilise les relations (110), l'énergie associée à ce rayonnement, dans la gamme comprise entre ω et $\omega + d\omega$, vaut :

$$dE_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}\frac{\hbar\,\omega^3 d\omega}{\exp(\dfrac{\hbar\,\omega}{kT}) - 1} = 8\pi\frac{hcV}{\lambda^5}\frac{-d\lambda}{\exp(\dfrac{hc}{\lambda kT}) - 1} \tag{115}$$

C'est la formule de Planck. Elle donne la distribution spectrale de l'énergie du corps noir. Elle a une importance historique considérable. Elle a été obtenue par Planck de manière phénoménologique et a permis de bien reproduire les résultats expérimentaux relatifs au rayonnement du corps noir. Ce bon accord, entre la formule de Planck et l'expérience, fait partie des faits expérimentaux importants qui ont permis l'avènement de la mécanique quantique. Deux cas limites sont intéressants à étudier : $\hbar\,\omega \ll kT$ et $\hbar\,\omega \gg kT$. Lorsque $\hbar\,\omega \ll kT$ (basses fréquences) l'équation (115) donne :

$$dE_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} kT\omega^2 d\omega \tag{116}$$

C'est la formule de *Rayleigh-Jeans*. La lumière pouvant être considérée comme une superposition d'oscillations harmoniques de pulsation ω, la condition $\hbar\omega \ll kT$ correspond à la limite classique pour ces oscillations. Dans ce contexte, l'expression (116) correspond alors au théorème d'équipartition de l'énergie (l'énergie moyenne de chaque oscillateur est kT et il y en a $\frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}$. Cette expression est classique car on peut remarquer que la constante de Planck h a disparu. Lorsque $\hbar\omega \gg kT$ (hautes fréquences), le comportement quantique de chaque oscillation est important. L'équation (115) donne :

$$dE_\omega = V\frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} d\omega \tag{117}$$

C'est la formule de *Wien*. Elle a été obtenue initialement par Wien en appliquant seulement les lois de la thermodynamique et de l'électromagnétisme. La distribution spectrale (115), $\frac{dE_\omega}{d\omega}$, est maximum pour $\omega_M = 2,822\frac{kT}{\hbar}$. La fréquence maximum augmente avec la température T de la cavité. Calculons à présent quelques quantités thermodynamiques. L'énergie totale rayonnée par la cavité est obtenue en intégrant l'équation (115) sur toutes les fréquences :

$$E = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1} \tag{118}$$

En posant $\frac{\hbar\omega}{kT} = x$, on obtient :

$$E = \frac{Vk^4}{\hbar^3\pi^2 c^3}T^4\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{Vk^4}{\pi^2 c^3\hbar^3}T^4\frac{\pi^4}{15} \tag{119}$$

où nous avons utilisé les résultats de l'annexe A5. L'énergie est proportionnelle à T^4, c'est la loi de *Stéphan*. Elle a été démontrée initialement dans le même contexte que la loi de Wien. L'énergie totale qui est rayonnée dans la cavité par unité de volume vaut :

$$e = \frac{E}{V} = \frac{Vk^4\pi^2}{15c^3\hbar^3}T^4 = \frac{4}{c}\sigma T^4 = 7,56\ 10^{-16}T^4 Jm^{-3} \tag{120}$$

où nous avons introduit, σ, une constante appelée *constante de Stéphan*. Comme $\mu = 0$, l'énergie libre peut être identifiée au grand potentiel (équation 85) :

$$F = \Psi = kT\sum_i \text{Log}\left\{1 - \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right)\right\} \tag{121}$$

L'examen de l'équation (118) montre que, pour les photons, la loi de correspondance (60) doit être remplacée par :

$$\sum_i \ldots \rightarrow \frac{V}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \ldots \omega^2 d\omega \tag{122}$$

d'où :

$$F = \Psi = kT\frac{V}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \omega^2 \text{Log}\,(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}})d\omega \tag{123}$$

en intégrant l'équation (123) par parties et en posant $x = \dfrac{\hbar\,\omega}{kT}$, on trouve :

$$F = -V\frac{k^4T^4}{3\pi^2\hbar^3c^3}\int_0^\infty \frac{x^3dx}{e^x-1} = -V\frac{k^4T^4}{3\pi^2\hbar^3c^3}\frac{\pi^4}{15} = -\frac{4}{3}\frac{\sigma}{c}VT^4 \qquad (123)$$

Nous pouvons à présent calculer la pression et l'entropie :

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{4\sigma}{3c}T^4 \qquad (124)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{16}{3c}\sigma VT^3 \qquad (125)$$

Comme $E = F + TS$, on retrouve l'équation (119) :

$$E = \frac{4\sigma}{c}VT^4 = -3F \qquad (126)$$

La chaleur spécifique à volume constant vaut :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{16\sigma}{c}VT^3 \qquad (127)$$

En utilisant (119, 125) on trouve l'équation d'état d'un gaz de photons :

$$\boxed{PV = \frac{E}{3}} \qquad (128)$$

Cette équation d'état est différente de celle que nous avons trouvée précédemment pour des gaz de Fermi ou de Bose constitués de particules non relativistes. Cette différence provient de ce que les photons se propagent à la vitesse de la lumière. Un gaz d'électrons ultrarelativistes (*i.e.* dont les électrons ont pratiquement la vitesse de la lumière, donc tels que $pc \gg mc^2$) obéit d'ailleurs à la même équation d'état. En effet, l'énergie d'une particule dont la masse au repos vaut m, et dont l'impulsion est p, est donnée par la relation :

$$E^2 = p^2c^2 + m^2c^4 \qquad (129)$$

Enfin, le nombre total moyen de photons présents dans la cavité est donné par :

$$N = \frac{V}{\pi^2c^3}\int_0^\infty \frac{\omega^2d\omega}{e^{\frac{\hbar\,\omega}{kT}}-1} = \frac{VT^3k^3}{\pi^2\hbar^3c^3}\int_0^\infty \frac{x^2dx}{e^x-1} = 0,24\left(\frac{kT}{\hbar\,c}\right)^3 V \qquad (130)$$

ce nombre est proportionnel à T^3.

EXERCICES

1. Le noyau atomique

Le noyau d'un atome de masse A et de numéro atomique Z est composé de Z protons et $N = A - Z$ neutrons. Les protons, tout comme les neutrons, sont des fermions de spin $\frac{1}{2}$. Ces particules interagissent fortement les unes avec les autres au sein du noyau. Pourtant il est possible d'avoir une bonne estimation de l'ordre de grandeur de l'énergie moyenne des nucléons dans le noyau en assimilant les neutrons et les protons à deux gaz parfaits de Fermi, indépendants et complètement dégénérés, dans un puits de potentiel uniforme (la température du noyau dans son état fondamental est nulle). On suppose que chacun des gaz occupe la totalité du volume du noyau. Celui-ci peut être considéré comme une sphère dont le rayon est donné par $R = 1,2A^{1/3}$fm. On suppose que la masse du proton, m_p, et celle du neutron, m_n, sont égales à $1,67\,10^{-27}$kg.

1- Calculer l'énergie interne et l'énergie moyenne des neutrons d'un noyau de calcium ($^{40}_{20}Ca$) par rapport au fond du puits. On observe que les neutrons ont une énergie de liaison de 8 MeV et qu'ils sont soumis à un potentiel moyen constant à l'intérieur du noyau d'environ - 45 MeV. Discuter.

2- Décrire qualitativement la situation des protons (on notera que l'ensemble des protons se comporte comme une sphère chargée en volume).

2. Naine blanche

Une naine blanche est une étoile dont la masse est voisine de celle du soleil, alors que son rayon est proche de celui de la terre. La principale source de l'énergie d'une étoile provient des réactions thermonucléaires qui se produisent en son centre, au cours desquelles l'hydrogène est transformé en hélium. À ce stade, il peut éventuellement se former une naine blanche comme Sirius B qui en est un exemple typique. Sa masse, M, est estimée à $2,09\,10^{30}$ kg (soit 1,05 fois la masse du soleil), tandis que son rayon R vaut 5570 km, ce qui en fait une sphère plus petite que la terre. Nous nous proposons de construire un modèle schématique qui permette de retrouver assez correctement ses caractéristiques. On suppose que tout l'hydrogène de l'étoile est transformé en hélium $^{4}_{2}He$ totalement ionisé et que ce dernier ne va jouer aucun rôle dans le problème. On considère alors l'étoile comme un gaz d'électrons sans interaction. La température au centre de la naine blanche est estimée à $T \simeq 2\,10^{7}$ K.

1- Calculer le nombre d'électrons, N_e, présents dans la naine blanche.

2- Calculer ε_F. Montrer que l'on peut considérer le gaz d'électrons comme un gaz non relativiste complètement dégénéré.

3- Calculer la pression qui règne dans l'étoile.

4- Calculer l'énergie interne du gaz d'électrons dégénéré en fonction de N_e et de R. En supposant que la naine blanche a une densité de masse uniforme, calculer son énergie potentielle de gravitation. Montrer qu'il y a équilibre entre ces énergies (et par conséquent que l'étoile est stable) pour un rayon R_e que l'on déterminera. Calculer R_e et comparer le résultat au rayon actuel de la naine blanche. Le modèle schématique que nous avons développé est-il satisfaisant ?

5- Calculer, en fonction de N_e, la quantité de mouvement de Fermi p_F du gaz d'électrons dégénéré. On observe que p_F augmente avec la concentration en électrons du gaz. Celui-ci peut donc devenir relativiste. Pour chercher à savoir si la masse de l'étoile peut augmenter indéfiniment, on se place à la limite ultrarelativiste où l'énergie de masse des électrons devient beaucoup plus

faible que leur énergie totale, donc négligeable. On a alors $\varepsilon_F \simeq cp_F$, où c est la vitesse de la lumière.

a- Calculer, en fonction de p_F, la quantité de mouvement moyenne $<p>$ et l'énergie moyenne $<\varepsilon>$ d'un électron dans le gaz.

b- Calculer l'énergie interne du gaz d'électron (on pourra utiliser l'hypothèse de la question 4 selon laquelle l'étoile a une densité de masse uniforme).

c- Montrer que, dans le cadre de l'approximation ultrarelativiste, il existe une masse limite M_c appelée masse critique, au delà de laquelle une naine blanche ne peut plus être stable et s'effondre. Déterminer le nombre d'électrons qui correspondent à cette limite et calculer M_c. Comparer la valeur obtenue dans ce modèle schématique à la masse critique que l'on obtient avec des modèles plus réalistes : $M_c \simeq 2,9\,10^{30}$ kg (soit 1,44 fois la masse du soleil). Conclusions.

3. On considère un gaz de fermions à basse température. Calculer le flux de particules qui frappent un élément de surface dS infinitésimal.

4. On considère un gaz parfait de bosons de spin nul et de masse $m = 6,65\,10^{-27}$ kg (Hélium). La concentration des bosons est de 10^{26} m^{-3}. Calculer T_B.

5. On considère une mole d'un gaz formé d'atomes d'hélium dont la masse vaut $m = 6,65\,10^{-27}$ kg et dont le spin est nul. Ce gaz est enfermé dans une boîte cubique de volume $V = 0,0224$ m^3.

1- Calculer T_B.

2- On considère les niveaux d'énergie à une particule caractérisés par : $n_x = n_y = n_z = 1$ et $n_x = 2$, $n_y = n_z = 1$. Calculer l'énergie de ces états.

3- On change l'origine des énergies de façon à ce que l'état le plus bas ait une énergie nulle.

a- Calculer le potentiel chimique du gaz à $T = 10^{-4}$ K.

b- Calculer le rapport des taux d'occupation de ces états à la température T. Comparer cette valeur au rapport que l'on obtiendrait avec la distribution de Boltzmann.

6. Le rayonnement fossile

1- Calculer la fréquence ν_M correspondant au maximum du spectre du rayonnement d'un corps noir en contact avec un réservoir de chaleur à la température T (la solution de l'équation $3(1 - e^{-x}) = x$ est $x = 2,82$).

2- Calculer la longueur d'onde λ_M correspondant au maximum du spectre d'un corps noir lorsque la température du thermostat est de 5000 K. Quel type de lumière ce corps noir rayonne-t-il ?

3- Il a été possible de mesurer le spectre des rayons cosmiques dans une gamme étendue de fréquences. Il a une forme analogue au spectre de rayonnement d'un corps noir, *i.e.* qu'il présente un maximum pour une certaine fréquence ν_M. En fait, il est très bien reproduit dans la totalité de sa gamme de fréquence par la loi de Planck. Expérimentalement, on observe que le maximum est situé à une fréquence $\nu_M = 1,8\,10^{11}$ Hz. Calculer la température T de ce rayonnement. Quelle est sa signification physique ?

7. Gaz de Phonons

La théorie d'Einstein portant sur le calcul de la capacité calorifique des solides, que nous avons étudiée dans l'exercice 8 du chapitre 6, suppose que les atomes du cristal vibrent indépendamment les uns des autres, mais tous avec la même fréquence. Or, dans un cristal, les forces de cohésion entre les atomes sont si intenses que les vibrations collectives risquent d'être beaucoup plus importantes que les mouvements individuels des atomes. Aussi, dans la théorie de Debye, le solide est-il traité comme un milieu élastique continu. Il est parcouru par des ondes dont la fréquence dépend de la forme et de la taille du réseau cristallin. Ces ondes sont de même nature que les ondes sonores et se propagent à la même vitesse. On distingue une vitesse de propagation longitudinale v_l et une vitesse de propagation transverse v_t.

Il existe une similitude importante entre ce type de vibrations présentes dans les solides et le rayonnement d'une cavité. Par exemple, le nombre de modes de vibration n'est pas fixé et il peut varier. Le spectre de ces vibrations, bien que discret, est si serré lorsque le cristal est assez grand, qu'il peut être considéré comme continu. L'analogie avec le rayonnement du corps noir permet d'exprimer le nombre de modes de vibration dont la pulsation est égale à ω à $d\omega$ près, sous une forme analogue à celle de l'équation (114). On doit cependant distinguer :

- les modes longitudinaux à un degré de liberté pour lesquels le nombre de modes est égal à $D_l(\omega)d\omega = \dfrac{V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v_l^2}$ (V est le volume du cristal).
- les modes transverses correspondant à deux degrés de liberté pour lesquels $D_t(\omega)d\omega = 2\dfrac{V\omega^2 dw}{2\pi^2 v_t^2}$

(*cf.* ondes électromagnétiques). Le nombre total de vibrations dont la pulsation est comprise entre ω et $\omega + d\omega$, vaut donc :

$$D(\omega)d\omega = \frac{V\omega^2 d\omega}{2\pi^2}\left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}\right)$$

Contrairement au rayonnement d'une cavité, pour lequel le nombre de modes n'a pas de limites, la structure atomique du cristal (N atomes, donc $3N$ degrés de liberté) impose que le nombre de modes vibrationnels indépendants est fini et qu'il est égal à $3N$.

1- Montrer que cette propriété impose l'existence d'une pulsation limite ω_D, connue sous le nom de pulsation de Debye, que l'on calculera.

2- L'analogie entre ce problème et celui du rayonnement du corps noir suggère d'associer aux modes vibrationnels du solide, qui sont nécessairement quantifiés, la notion de gaz de phonons. On admettra que ce gaz obéit à la statistique de Bose-Einstein. Déterminer :

a- Le nombre de phonons dont la pulsation est comprise entre ω et $\omega + d\omega$.

b- La densité d'énergie vibrationnelle du solide.

c- L'énergie totale du solide.

d- La capacité calorifique du solide à volume constant, C_V.

3- Étudier le comportement de C_V dans les deux cas limites $T \to 0$ et $T \to \infty$. Comparer avec les résultats trouvés dans le modèle d'Einstein (exercice 8, chapitre 6). Dans cette question on sera amené à définir une température de référence Θ_D (dite température de Debye), caractéristique du cristal, à laquelle T pourra être comparée.

Chapitre 10

Transitions de phase (I)

La transformation d'un liquide en gaz, d'un matériau conducteur en supraconducteur ou le passage du ferromagnétisme au paramagnétique sont des phénomènes que l'on dénomme *transition de phase*. Ils se traduisent par le changement abrupt d'une des propriétés de la substance. Cela se produit lorsque qu'il existe une singularité dans une fonction thermodynamique du système ou dans des dérivées de celle-ci. Nous allons, dans ce chapitre et le suivant, donner quelques notions très élémentaires sur les transitions de phase. Il s'agit plus d'introduire des idées physiques sur le sujet que d'en aborder les développements mathématiques. C'est un domaine complexe mais passionnant que l'on rencontre souvent dans l'étude des systèmes statistiques et dans la vie courante.

10.1 LA TRANSITION LIQUIDE-GAZ

Nous prendrons comme premier exemple la transition liquide-gaz. Le diagramme de phase d'un fluide typique, de l'eau par exemple, est représenté schématiquement dans la figure 1. Dans ce diagramme, on trace, dans le plan *P-T*, les zones associées aux différents états ou *phases* du fluide : solide, liquide et gaz. Les lignes en trait plein qui séparent les différentes phases sont des zones de coexistence. Ainsi, la courbe AB, qui sépare la phase solide de la phase gazeuse, est appelée la courbe de *sublimation*. Sur cette courbe, le solide et le gaz coexistent. De même, la branche BD, dite courbe de *fusion*, représente la ligne de coexistence entre le solide et le liquide. La branche BC est la courbe de *vaporisation*. Elle est le lieu des points où le liquide coexiste avec la vapeur. Que ce soit pour la sublimation, la fusion ou l'ébullition, la figure 1 montre que les températures de sublimation, de fusion et d'ébullition dépendent de la pression. On en a une illustration dans la vie de tous les jours avec la température d'ébullition de l'eau qui n'est pas la même en plaine et en altitude.

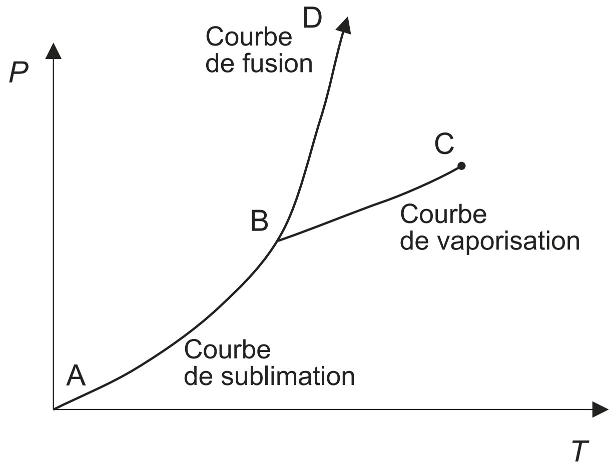


Figure 10.1

Les trois courbes de coexistence ont un point commun, B, appelé *point triple*. Il correspond à un état dans lequel les trois phases (solide, liquide et vapeur) existent simultanément. On l'observe pour une pression et une température qui sont caractéristiques du fluide considéré. Pour l'eau, par exemple, le point triple vaut 273,16 K.

On constate, en examinant la figure 1, que la branche BC se termine au point C. Ce dernier est appelé *point critique*. Au delà de ce point, on peut passer de manière continue de l'état liquide à l'état gazeux et vice-versa. Plus précisément, il n'existe plus de distinction entre le liquide et la vapeur. En tout point de la branche BC, sauf au point C, la densité du liquide et celle du gaz sont différentes. Au point C elles sont identiques ce qui ne permet plus de distinguer les deux états. Contrairement à la branche BC, la branche BD, correspondant à la courbe de fusion, ne se termine pas par un point critique.

Si l'on trace, sur la ligne de coexistence BC, la densité du liquide et du gaz en fonction de la température, on obtient typiquement l'allure représentée sur la figure 2. La densité du liquide ρ_l est supérieure à celle du gaz ρ_g mais cette différence diminue lorsque la température augmente. Elle s'annule au point critique. La différence entre ces deux quantités, $\rho_l - \rho_g$, s'appelle le *paramètre d'ordre* de la transition liquide-gaz. Comme nous allons le voir par la suite, ce paramètre joue un rôle très important dans la description des transitions de phase.

Le point critique a des propriétés particulières qui justifient son appellation. En effet, pour un fluide, certaines propriétés ont un comportement qui est inhabituel en physique conventionnelle. Pour donner un exemple, la chaleur spécifique à volume constant $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ diverge au voisinage du point critique et devient infinie à celui-ci !

Lorsque l'on traverse, dans le diagramme de phase, la ligne BC en dehors du point critique, on observe une discontinuité dans la densité du fluide (la densité du gaz est différente de celle du liquide). La transition d'un liquide à un gaz demande également de l'énergie ; c'est ce que l'on appelle la *chaleur latente*. On s'en rend compte lorsque

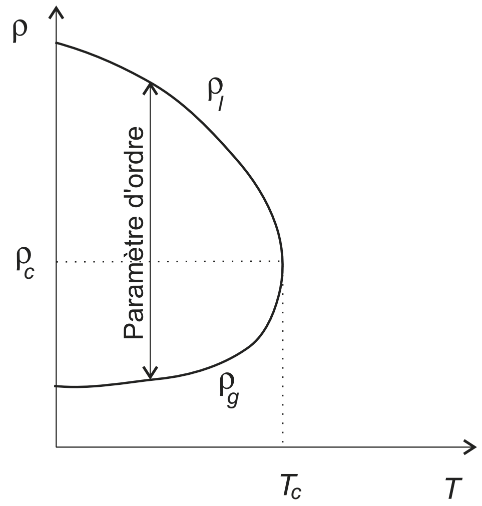


Figure 10.2

l'on fait bouillir de l'eau. Il faut, au point d'ébullition, fournir de l'énergie au fluide pour transformer complètement le liquide en gaz. Les deux propriétés citées ci-dessus suggèrent que la transition liquide-gaz est une *transition de phase du premier ordre*. Nous préciserons ce point plus loin.

L'étude de la transition liquide-gaz se fait généralement en fonction de la température et de la pression. Par conséquent, la fonction thermodynamique la plus adaptée est l'enthalpie libre G.

10.2 LA TRANSITION FERROMAGNÉTIQUE

Un autre exemple très connu de transition de phase est observé dans les matériaux ferromagnétiques. Ceux-ci présentent une aimantation permanente en l'absence de champ magnétique extérieur. Ils constituent, par exemple, les aimants que l'on peut trouver dans de nombreux dispositifs, notamment les boussoles. Le ferromagnétisme s'observe pour certains métaux de transition, comme le fer, le cobalt ou le nickel. Il est lié à un comportement coopératif des spins des atomes. Cela signifie qu'un nombre non négligeable d'électrons d'une couche incomplète ont leur spin qui s'alignent dans une même direction. On constate, expérimentalement, que si l'on chauffe un matériau ferromagnétique au dessus d'une certaine température, appelée *température de Curie*[1], le ferromagnétisme disparaît pour faire place au paramagnétisme. Ceci provient de ce que l'interaction qui tend à aligner les spins ne peut plus lutter contre l'agitation thermique qui tend au contraire à leur donner une orientation aléatoire.

1. Elle vaut respectivement 1043K, 1388K et 627K pour le fer, le cobalt et le nickel.

En fait, le ferromagnétisme est un processus de nature très complexe. En effet, les matériaux magnétiques présentent le phénomène d'hystérésis que l'on peut résumer comme suit (figure 3). Si l'on part d'un matériau ferromagnétique (donc au dessous de la température de Curie) ayant une aimantation M nulle, cette dernière augmente (ligne en tirets) lorsqu'on applique, selon une direction fixée, un champ magnétique extérieur dont la composante selon l'axe de référence est B. Elle atteint une valeur limite, M_∞, appelée *aimantation de saturation*. Par cette opération, on décrit ce que l'on appelle la courbe de première aimantation. Si l'on diminue ensuite le champ magnétique, l'aimantation diminue mais ne s'annule pas avec le champ. Lorsque ce dernier est nul, elle a une valeur M_R que l'on désigne sous le nom d'*aimantation rémanente*. Pour annuler l'aimantation, il faut un champ magnétique $-B_C$, dirigé en sens inverse, que l'on appelle *champ coercitif*. Si l'on diminue encore B, on atteint l'aimantation de saturation $-M_\infty$. Si maintenant on fait croître à nouveau B, l'aimantation vaut $-M_R$ pour $B = 0$ et s'annule pour $B = B_C$ avant d'atteindre la valeur de saturation M_∞ pour les grandes valeurs de B. En faisant osciller B, on constate que l'aimantation décrit un cycle, dit *cycle d'hystérésis*. Cela signifie que l'aimantation dépend non seulement de la valeur du champ appliqué mais aussi de l'histoire de l'échantillon.

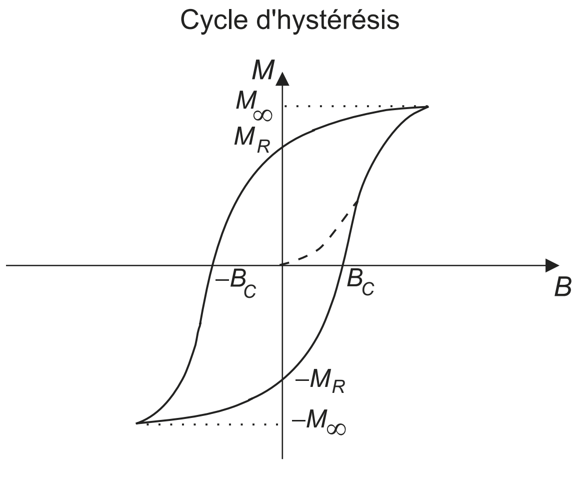


Figure 10.3

Pour expliquer le phénomène d'hystérésis, P.Weiss fit, en 1910, l'hypothèse qu'un matériau ferromagnétique est constitué de domaines, petits à l'échelle macroscopique mais grands à l'échelle microscopique, possédant une aimantation spontanée. Cette hypothèse à été confirmée expérimentalement lorsque les moyens d'observation l'on permis. On peut observer les domaines de Weiss au microscope dans des suspensions magnétiques (technique de Bitter) ; ils ont des tailles typiques variant de 10 à 100 µm. Si l'on applique un champ magnétique à un échantillon ferromagnétique au dessous de la température de Curie, les domaines de Weiss atteignent leur aimantation de saturation, *i.e.* que tous les moments magnétiques élémentaires du domaine sont alignés. Néanmoins, à

l'échelle macroscopique, l'aimantation est loin d'atteindre la valeur de saturation. Ceci provient de ce que les moments magnétiques des domaines de Weiss ne sont pas tous orientés dans la même direction. En appliquant un champ magnétique de plus en plus intense, on observe une augmentation progressive de l'aimantation macroscopique qui a deux origines indépendantes :

- Pour les champs faibles, le volume des domaines de Weiss ayant leur orientation dirigées dans le sens du champ magnétique augmente au détriment de ceux qui sont orientés moins favorablement.
- Si le champ magnétique appliqué devient plus intense, il y a rotation des domaines de Weiss qui prennent alors une configuration plus favorable en énergie.

Pour les cristaux, certaines directions sont plus facilement magnétisées que d'autres. Cette préférence provient d'une stabilité énergétique accrue provenant d'interactions qui conduisent à l'existence d'une *énergie magnétocristalline* ou *énergie d'anisotropie*.

Prenons le cas d'un cristal ferromagnétique et considérons deux domaines de Weiss dont l'aimantation macroscopique est opposée. On constate qu'à l'interface il y a une transition continue de l'aimantation d'une direction vers la direction opposée. Celle-ci se produit sur quelques centaines de plans atomiques et la région concernée est appelée *paroi de Bloch*.

Le diagramme de phase d'un matériau ferromagnétique typique est plus simple que celui d'un fluide. Nous en donnons une illustration schématique dans la figure 4 où nous l'avons représenté dans le plan associé au champ magnétique B et à la température T. C'est simplement un segment de droite situé sur l'axe $B = 0$ qui, hormis le point C, correspond à une transition de phase du premier ordre. Il se termine au point C, le point critique de la transition. La transition de phase se produit à champ nul pour des raisons de symétrie du matériau ferromagnétique par rapport au sens du champ magnétique appliqué.

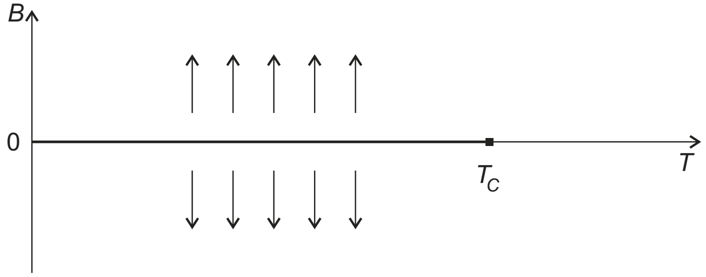


Figure 10.4

10.3 ORDRE DE LA TRANSITION DE PHASE

Il existe plusieurs classifications des transitions de phase. Elles conduisent au même ordre dans la plupart des cas mais il peut néanmoins exister quelques différences. Nous allons, dans cette section, donner quelques idées sur le sujet.

Lorsqu'il y a changement de phase, le système est constitué, à la transition, de deux sous systèmes homogènes (dits *phases*) ayant des propriétés physiques distinctes et séparés par une surface définie. Cette dernière n'est pas nécessairement connexe. Il suffit, pour illustrer ce point, de penser au phénomène de vaporisation de l'eau dans lequel des gouttes de vapeur se forment à l'intérieur du liquide en ébullition. Par variation continue de certains paramètres intensifs du système (la température, par exemple), on peut observer le passage d'une phase à l'autre. On dit alors qu'il y a *transition de phase*. Ce qui est remarquable, c'est qu'au voisinage de la transition il suffit d'une petite variation du paramètre macroscopique pertinent pour observer des modifications importantes de l'état du système.

On peut distinguer deux types de transitions de phases :

- Dans le premier, il y a équilibre entre les deux phases au point de transition. C'est le cas de la transition liquide-gaz ou de la fusion de la glace, par exemple.
- Dans le second, on passe continûment d'une phase à l'autre mais celles-ci ne sont jamais en équilibre l'une avec l'autre. Un exemple de ce type correspond à la transition ferromagnétique-paramagnétique ou le passage d'un supraconducteur à un conducteur.

Dans le premier type de transitions de phase, il y a une discontinuité de l'entropie, donc une *chaleur latente* de transformation. Dans le second type, il n'y a pas de chaleur latente mais on observe souvent une anomalie de la chaleur spécifique du système au point de transition.

En 1933, P. Ehrenfest proposa la classification suivante :

- Les *transitions du premier ordre* sont celles pour lesquelles il y a une discontinuité d'au moins une des dérivées premières de la fonction thermodynamique décrivant le système (énergie libre ou enthalpie libre)[2]. Si la dérivée concernée est l'entropie ($S = \left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$), elle s'accompagne d'une chaleur latente.
- Les autres transitions, qualifiées du *deuxième ordre*, présentent des discontinuités dans des grandeurs physiques liées aux dérivées secondes de l'énergie libre alors que les dérivées premières sont continues.

Si cette classification ne pose pas de problème pour ce qui est des transitions de phase du premier ordre, il n'en est pas de même pour les autres car certaines ne satisfont pas à la condition d'Ehrenfest relative aux transitions du second ordre. En effet, la chaleur spécifique peut avoir, pour certains systèmes, des divergences et non des discontinuités.

Dans ce qui suit, nous adopterons la définition de Ehrenfest pour les transitions du premier ordre et nous qualifierons les autres de *transitions de phase continues*.

En 1937, L. Landau a proposé une autre classification des transitions de phase particulièrement adaptée pour celles que nous avons qualifié de continues. Elle est basée sur le fait que ce type de transition s'accompagne d'un changement de symétrie du système.

2. Dans la suite de ce chapitre et dans le suivant, nous parlerons d'énergie libre étant bien entendu que dans certain cas il peut s'agir d'une autre fonction thermodynamique selon les paramètres macroscopiques utilisés pour décrire le système (*cf.* chapitre 1).

C'est le cas, par exemple, de la transition ferromagnétique-paramagnétique puisqu'un système ferromagnétique a une direction privilégiée dans l'espace (celle de l'aimantation du système) alors que la phase paramagnétique est isotrope. Ceci a conduit Landau à introduire la notion de *paramètre d'ordre*. C'est une grandeur qui est nulle dans la phase la plus symétrique et différente de zéro dans l'autre. En général, la phase la plus symétrique se trouve à haute température. Nous reviendrons sur ce point dans la section suivante.

Certaines transitions se font sans changement de symétrie et, en principe, il n'est pas possible de définir un paramètre d'ordre au sens de Landau. C'est par exemple le cas de la transition liquide-gaz puisque le liquide et le gaz ont le même type de symétrie : ils sont isotropes. Néanmoins, même pour ces systèmes, il est d'usage de définir un paramètre d'ordre qui s'annule à haute température, *i.e.* ici dans la phase gazeuse. Pour la transition liquide-gaz, le paramètre d'ordre est la différence $\rho_l - \rho_g$. Il est différent de zéro (*cf.* figures 1 et 2) le long de la courbe BC, sauf au point critique C (P_c = 217 atmosphères, T_c = 647 K) où il devient nul.

Dans la classification proposée par Landau, une transition de phase du premier ordre se traduit par un saut du paramètre d'ordre (discontinuité) alors que les transitions d'ordre supérieur (dites aussi *continues*) correspondent à des discontinuités des dérivées des fonctions thermodynamiques. Dans ce dernier cas elles peuvent être du deuxième ordre si la dérivée seconde est discontinue, du troisième ordre si c'est la dérivée du troisième ordre, *etc.* On qualifie ces transitions de phase de *transitions continues* ou de *phénomènes critiques*.

Dans un système pour lequel il existe une transition de phase, il y a compétition, dans la fonction thermodynamique qui le caractérise, entre l'énergie interne qui a tendance à favoriser l'ordre et l'entropie qui favorise au contraire le désordre. S'il n'existe pas de couplage exotique entre les degrés de liberté du système, la phase désordonnée est généralement observée à haute température.

10.4 PARAMÈTRE D'ORDRE

Nous venons de voir qu'il est souvent possible d'introduire un *paramètre d'ordre* dans l'étude des transitions de phase. C'est une caractéristique du système étudié qui permet en particulier de définir l'ordre de la transition de phase. Lorsqu'il est différent de zéro, il est souvent le signe d'une brisure de symétrie du système. Nous reviendrons plus loin sur cette importante notion de symétrie brisée. La définition du paramètre d'ordre n'est pas toujours chose évidente (pour certains systèmes, il n'est parfois même pas possible de le définir). Il est nul lorsque le système est désordonné, *i.e.* en général à haute température. Si nous ne parlons pas d'une transition de phase particulière, nous le désignerons par la variable m.

Il n'y a pas de méthode générale pour définir le paramètre d'ordre d'un système et cela se fait au cas par cas. Selon le système considéré, le paramètre d'ordre peut être de nature différente : ce peut être un scalaire, un vecteur ou un objet mathématique plus complexe. La *dimensionalité* du paramètre d'ordre est une quantité très importante que

nous désignerons par la variable n. Elle vaut 1 pour un scalaire, 3 pour un vecteur, *etc.*. C'est une caractéristique de la transition de phase.

Nous allons illustrer ce qui vient d'être dit sur quelques exemples :

• Pour la transition liquide-gaz, le paramètre d'ordre est la différence entre la masse volumique du liquide et du gaz, $\rho_l - \rho_g$. Pour ce système particulier, rappelons que le paramètre d'ordre n'est pas lié à un changement de symétrie lors du passage d'une phase à l'autre. Au dessus du point critique, le paramètre d'ordre est nul et il n'y a pas de distinction entre la phase liquide et la phase gazeuse. Au dessous du point critique, le paramètre d'ordre est positif. Si l'on augmente la température pour $T < T_c$, les fluctuations augmentent au fur et à mesure que l'on se rapproche du point critique et, pour $T = T_c$, on observe le phénomène d'opalescence critique qui sera décrit plus bas (*cf.* section 10.7). Pour ce système, le paramètre d'ordre est un scalaire ($\mathsf{n} = 1$).

• Pour la transition ferromagnétique-paramagnétique, le paramètre d'ordre est la magnétisation **M**. Elle est différente de zéro au dessous de la température de Curie et nulle au dessus. Pour ce système, le paramètre d'ordre est un vecteur ; sa dimensionalité est donc de 3 ($\mathsf{n} = 3$).

• Le système hélium I-hélium II est un exemple de transition de phase fluide-superfluide. Au dessus de 2,17 K, l'^4He est un liquide qui a un comportement normal. Il est en particulier visqueux. On le dénomme He I. Si on le refroidit au dessous de ≈2 K, on observe l'apparition d'un liquide de viscosité nulle que l'on désigne sous le nom de He II. L'He I et l'He II coexistent mais plus la température est faible, plus la proportion d'He II augmente. L'état de l'He II, dont la viscosité est nulle, est appelé *superfluide*. Par suite de l'absence de viscosité, c'est un liquide qui coule très facilement sur un objet. Cela peut se traduire par le fait qu'il peut « monter » sur les parois d'un récipient. L'état superfluide est constitué d'atomes d'^{4}He dont l'impulsion devient si faible que la longueur d'onde de de Broglie associée devient macroscopique (*cf.* équation 21 du chapitre 7). En fait, on a une condensation de Bose (*cf.* section 9.2.3) et la phase superfluide est un condensat de Bose. Le paramètre d'ordre de ce système est un champ scalaire complexe $\psi(\mathbf{r})$ qui représente l'amplitude de probabilité de trouver en **r** une particule dans un condensat de Bose. Le paramètre d'ordre est dans ce cas une fonction scalaire complexe ($\mathsf{n} = 2$).

• La supraconductivité fut découverte en 1911 par Kamerlingh Onnes lorsqu'il observa que la résistivité d'un échantillon de mercure devient nulle au dessous de 4,2 K. Cette transition, de l'état conducteur vers l'état supraconducteur s'observe avec une vingtaine de métaux pour des températures critiques de l'ordre de quelques Kelvins. Certains alliages peuvent aussi devenir supraconducteurs à des températures plus élevées. Jusqu'en 1986, le record était détenu par le composé Nb_3Ge pour lequel $T_c = 23,2$ K. À cette date, Bednorz et Mûller montrèrent que la température critique d'un composé constitué d'oxydes de cuivre et de terres rares était bien supérieure à tout ce qui avait été observé jusqu'à présent. Ils obtinrent le prix Nobel de physique pour cette découverte en 1987. Depuis, on a montré que plusieurs matériaux ont des températures critiques supérieures à la température d'ébullition de l'azote liquide. Ce saut dans la valeur de la température critique est important car il permet d'obtenir des matériaux supraconducteurs à la

température de l'azote liquide au lieu de celle de l'hélium liquide. Pour les matériaux supraconducteurs, l'absence de résistivité persiste tant que l'intensité du courant circulant dans celui-ci est inférieure à une valeur I_c appelée courant critique. Le phénomène de supraconductivité est longtemps resté inexpliqué.

En 1957 Bardeen, Cooper et Schrieffer on proposé une théorie, connue sous le nom de théorie BCS, qui a permis de comprendre l'existence de l'état supraconducteur. Ils ont obtenu le prix Nobel pour ces travaux. Disons en quelques mots que l'on peut comprendre le phénomène de supraconductivité par la formation de paires d'électrons (dites *paires de Cooper*) dont la projection du spin est opposée. Par suite, chaque paire de Cooper est chargée et son spin est nul ; ce sont donc des bosons. La formation de paires de Cooper s'explique par le couplage des électrons aux modes de vibrations du réseau (les quantas associés à ces modes sont appelés des *phonons*). À la température critique et au dessous, les paires de Cooper, qui sont des bosons, se condensent comme dans le cas de la superfluidité évoquée plus haut. Ce condensat de Bose est chargé et se propage sans viscosité dans le milieu. Les forces qui conduisent à la formation de paires de Cooper sont faibles comparées aux forces de répulsion coulombienne et à celles associées au mouvement d'agitation thermique. Ceci permet de comprendre pourquoi la température critique est en général très faible. Néanmoins, la découverte de supraconducteurs à haute température pose de nouveaux problèmes de compréhension.

Le paramètre d'ordre associé à la transition supraconducteur-conducteur est, comme pour la superfluidité, le champ complexe $\psi(\mathbf{r})$ qui donne la probabilité de trouver une paire de Cooper au point $\mathbf{r}$. En l'absence de champ magnétique appliqué, la transition de phase de l'état conducteur à l'état supraconducteur est continue. Lorsque l'on applique un champ magnétique extérieur à un supraconducteur, on observe deux types de comportements. Ceci conduit à classer les matériaux en supraconducteurs de type I ou de type II. Avant de donner la différence entre ces deux classes, disons que pour tous les supraconducteurs on observe, bien au dessous de T_c, le comportement suivant lorsque le matériau est immergé dans un champ magnétique (créé par un aimant, par exemple) : les lignes de champ ne traversent pas le matériau supraconducteur et le champ magnétique est nul à l'intérieur. C'est ce que l'on appelle l'*effet Meissner*. Si l'on fait une comparaison avec un matériau comme le fer à la température ordinaire, celui-ci sera attiré par l'aimant. Pour un supraconducteur, il apparaît un champ magnétique interne qui s'oppose au champ extérieur (le champ magnétique total est nul) et le corps est repoussé par l'aimant.

Revenons maintenant aux deux classes de supraconducteurs.
Lorsque l'on augmente l'intensité du champ magnétique extérieur pour un supraconducteur de type I, on peut atteindre une valeur B_c pour laquelle le champ magnétique total à l'intérieur du matériau cesse d'être nul : le matériau n'arrive plus à « lutter » contre le champ magnétique extérieur. Dans ce cas, pour $B > B_c$, le matériau cesse d'être supraconducteur. La transition de phase dans laquelle on passe de l'état supraconducteur à l'état conducteur par augmentation de l'intensité du champ magnétique est une transition de phase du premier ordre. Ceci concerne des métaux faiblement conducteurs à la température ordinaire comme le plomb, l'étain ou l'indium. Les températures critiques

sont faibles (inférieures à ≈ 10 K) et les champs magnétiques critiques aussi (inférieurs à $\approx 0,1$ tesla).

Dans les supraconducteurs de type II, l'état supraconducteur peut persister même si le champ magnétique total à l'intérieur du matériau devient non nul. Ils ont le comportement suivant : lorsque $T < T_{c_1}$, on observe l'effet Meissner, *i.e.* que le champ magnétique total est nul à l'intérieur du matériau. Au dessus de $T < T_{c_1}$, le champ magnétique total à l'intérieur devient différent de zéro mais les paires de Cooper ne sont pas détruites et le matériau reste supraconducteur. Lorsque l'on augmente la température, le champ magnétique total augmente également à l'intérieur jusqu'à ce que l'on atteigne une température $T = T_{c_2}$, pour laquelle on observe une discontinuité de B à la surface du matériau ; ce dernier perd alors sa supraconductivité. Pour ces matériaux, la transition de phase est continue. Les supraconducteurs de type II sont des matériaux plus durs que ceux de type I. Ce sont quelques métaux (niobium) mais surtout des alliages ou composés plus complexes. Ils sont caractérisés par des températures et des champs critiques plus élevés. Ce sont ces matériaux qui sont utilisés pour réaliser des aimants supraconducteurs. Ils permettent d'obtenir des champs magnétiques de plusieurs teslas, *i.e.* plus élevés que les aimants classiques et cela pour une consommation d'énergie (liquéfaction de l'hélium comprise) qui est de 50 à 200 fois plus faible. Comme pour la transition superfluide, le paramètre d'ordre est un champ complexe $\psi(\mathbf{r})$ qui donne la probabilité de trouver une paire de Cooper au point $\mathbf{r}$. Par conséquent, la dimensionalité du paramètre d'ordre est $\mathsf{n} = 2$.

10.5 LE MODÈLE DE ISING

Pour essayer d'aller plus loin dans la compréhension des phénomènes critiques associés au ferromagnétisme, nous allons présenter un modèle bidimensionnel simple connu sous le nom de modèle de Ising. Pour cela, nous allons considérer un réseau carré. Sur chaque site i du réseau on place une particule qui est caractérisée par une variable dont la valeur s_i peut prendre deux valeurs : $s_i = +1$ ou $s_i = -1$. On qualifie souvent cette variable de spin par abus de langage car on applique le modèle de Ising au ferromagnétisme. Dans ce cas, la variable s_i est liée à l'orientation du spin de la particule. On suppose que l'interaction de chaque particule avec ses proches voisins est de la forme :

$$V = -J \sum_{<ij>} s_i s_j \tag{1}$$

où la constante $J > 0$ caractérise l'intensité de l'interaction. La somme est prise sur tous les couples $<ij>$ correspondant aux proches voisins de i (4 dans le cas du réseau carré considéré ici). Cette interaction favorise l'alignement des spins. En effet, V est négatif lorsque s_i et s_j sont de même signe. Il est positif lorsqu'ils sont opposés. Cette interaction entre deux spins voisins se superpose à celle correspondant au champ magnétique extérieur appliqué :

$$U = -\kappa \sum_{i} B s_i \tag{2}$$

où B est l'induction magnétique et κ une constante.

Pour mieux comprendre le phénomène de transition de phase, il faut se placer au niveau microscopique et regarder les corrélations qui existent entre les spins du réseau. Pour cela, on introduit la *fonction de corrélation* spin-spin définie par :

$$\Gamma(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \langle (s_i - <s_i>)(s_j - <s_j>) \rangle \tag{3}$$

où $\mathbf{r}_i$ et $\mathbf{r}_j$ désignent respectivement la position des sites i et j. Les moyennes sont prises sur l'ensemble canonique. Cela signifie que l'on ne regarde pas un seul réseau mais un ensemble de réseaux ayant tous les mêmes propriétés macroscopiques. Ainsi $<s_i>$ désigne la moyenne de s_i prise sur l'ensemble des réseaux considérés. C'est donc bien une moyenne sur un ensemble comme nous l'avons définie au début de cet ouvrage. Pour un réseau infini, il y a invariance par translation. Par conséquent, $<s_i>=<s_j>=<s>$ et Γ ne dépend que de la distance relative $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$:

$$\Gamma(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \Gamma(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = <s_i s_j> - <s>^2 \tag{4}$$

La fonction de corrélation donne une mesure de la dispersion d'une variable autour de sa valeur moyenne. Nous allons maintenant préciser ceci en considérant un système ferromagnétique à deux dimensions décrit par le modèle de Ising que nous avons introduit ci-dessus. Cette modélisation, bien que rudimentaire, va nous permettre de comprendre qualitativement la physique qui sous-tend les phénomènes de transition de phase, en particulier le comportement au point critique.

Dans un système comme le modèle de Ising à deux dimensions, nous avons deux types d'interactions en présence dont les effets sont opposés. La première est de nature thermique ; c'est la chaleur. À l'équilibre, l'entropie du système est maximum ce qui veut dire que le désordre est maximum. La distribution de spin a donc tendance à être la plus désorganisée possible. La seconde est donnée par l'équation (1) et par le terme correspondant au champ extérieur appliqué (équation 2). Ce terme a tendance à aligner les spins avec le champ d'induction magnétique **B**.

Selon la température, l'une ou l'autre des interactions l'emportera. Pour un matériau ferromagnétique, cela se traduit par le phénomène de ferromagnétisme à basse température et par un comportement paramagnétique à haute température. Examinons maintenant, de manière qualitative, le comportement du système en fonction de la température et essayons de donner un sens physique à la fonction de corrélation. Avant d'aller plus loin, il est utile d'introduire la notion d'agrégat. Pour cela nous allons représenter le réseau bidimensionnel par une grille où chaque case représente un nœud du réseau. La figure 5 illustre ceci sur un exemple. Lorsque le spin vaut $+1$, la case est noircie alors qu'elle reste blanche lorsque cette projection vaut -1. Un agrégat de projections $+1$ est défini comme un ensemble de cases noires tel que chaque case noire est connectée à au moins une autre case noire par un côté (et non par un coin seulement). Pour un système donné, à une température donnée, on observe une distribution d'agrégats et l'un d'entre-eux est le plus gros. Ce dernier a une importance particulière comme nous allons le voir dans un instant.

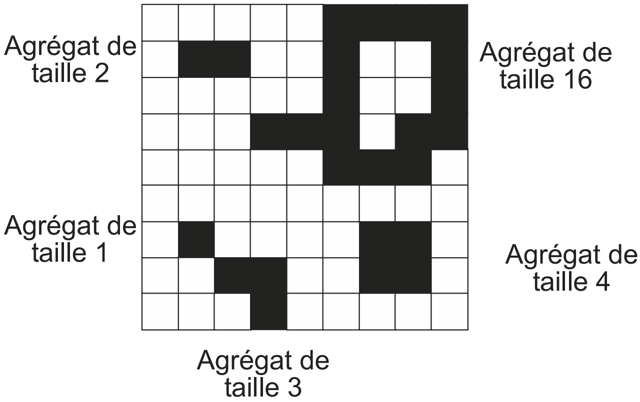


Figure 10.5

Remarque. Un agrégat ou amas est constitué d'un ensemble de particules de même nature (caractérisées par exemple par $s = +1$) où chacune d'entre-elles a au moins un voisin. La plupart du temps cet amas n'est pas compact et il y a des « trous » à l'intérieur. Dans ces trous, il peut y avoir d'autres amas et ainsi de suite.

10.6 BRISURE SPONTANÉE DE SYMÉTRIE

La nature nous donne de nombreux exemples où la symétrie d'un système évolue avec la température :
– C'est le cas de l'eau qui se transforme en glace : le liquide présente des symétries spatiales que la glace n'a pas.
– C'est aussi le cas des matériaux ferromagnétiques puisqu'au dessus de la température de Curie les moments magnétiques des atomes sont disposés au hasard alors qu'une direction particulière, donnée par le vecteur d'aimantation spontanée, apparaît au-dessous de la température de Curie.
– C'est le cas enfin pour certaines interactions fondamentales comme la force électrofaible qui donne naissance, au dessous d'une certaine température de l'ordre de 3×10^{15} K, à la séparation entre la force faible (responsable de la désintégration β des noyaux) et la force électromagnétique. Cette transition de phase se serait produite environ 10^{-12} s après le big bang ayant donné naissance à l'univers dans lequel nous vivons.

Dans tous les cas cités ci-dessus, il s'est produit une transition de phase qui peut être du premier ordre (le passage de l'eau en glace) ou continue (la transition ferromagnétique).

Dans les transitions de phase continues, le changement de symétrie du système au point critique est dénommé « brisure spontanée de symétrie ». Cette dernière s'observe lorsque le potentiel qui décrit un système possède une symétrie que l'état du système ne

présente pas. Ceci est illustré très simplement en prenant une petite bille dans une bouteille dont le fond a la forme indiquée schématiquement sur la figure 6. Cette forme est aussi celle de l'énergie potentielle associée au problème. Il y a symétrie de révolution autour de l'axe de la bouteille mais, si l'on place la petite bille dans la bouteille, le système obtenu n'a plus de symétrie de révolution. En effet, la bille peut se placer en n'importe quel point de la couronne circulaire correspondant au minimum du potentiel. L'examen de l'état de la bille ne nous renseigne en aucune manière sur la symétrie du potentiel. La symétrie est dite brisée bien qu'il serait plus parlant de dire qu'elle est cachée. Pour les transitions de phase, nous sommes confrontés à ce problème de symétrie brisée. Ceci sera plus explicite lorsque nous introduirons la théorie de Landau (section 11.1.3).

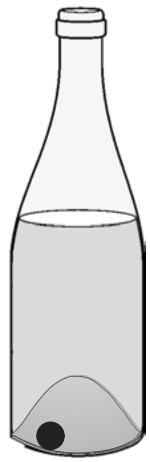


Figure 10.6

Revenons sur le problème de la transition ferromagnétique pour expliciter un peu plus la notion de brisure spontanée de symétrie. Pour un système infini, le hamiltonien, *i.e.* la somme des énergies cinétique et potentielle du système, possède une symétrie sphérique et il n'y a pas de direction privilégiée dans l'espace. Au dessus de la température de Curie T_c, il n'y a pas de moment magnétique macroscopique mais celui-ci apparaît spontanément au dessous de T_c. Pour $T < T_c$, il y a donc une direction privilégiée de l'espace qui naît des fluctuations du système lorsque celui-ci est refroidi. En d'autres termes, l'état physique du matériau ferromagnétique appartient à une classe symétrie qui n'est pas celle de son hamiltonien qui a toujours la symétrie sphérique. Les lois physiques, obtenues à partir du hamiltonien du système, ont la même symétrie que celui-ci mais ce n'est pas le cas de l'état du système pour lequel il existe une direction privilégiée donnée par l'aimantation spontanée. Lorsque la symétrie des lois qui gouvernent la physique d'un système ne se manifeste pas dans l'état de celui-ci, il y a *brisure spontanée de symétrie*. Pour revenir sur ce que nous avons dit plus haut, il serait plus correct de dire que la symétrie est *cachée* puisqu'on ne peut la déduire de la seule observation de l'état du système.

10.7 LONGUEUR DE CORRÉLATION

Nous allons maintenant introduire la notion de longueur de corrélation. Bien que nous présentions ce concept dans le cadre du modèle de Ising, cette notion est beaucoup plus générale et les idées introduites permettent de l'étendre sans difficultés à d'autres systèmes.

Plaçons nous tout d'abord au dessus de la température critique T_c. La taille du plus gros agrégat est une grandeur que l'on appelle la *longueur de corrélation*. Elle est directement liée à la fonction de corrélation et varie dans le même sens. Elle peut donc nous

servir pour caractériser la fonction de corrélation du système. Au dessus de la température critique, le système est paramagnétique. Si la température T est telle que $T \gg T_c$, les mouvements thermiques, qui tendent à désaligner les spins, sont beaucoup plus importants que les forces provenant de l'interaction (1) qui tend à les aligner. Le système de spin est complètement désordonné. Il s'ensuit que les agrégats de spin +1 sont de petite taille : la longueur de corrélation est faible. On dit que le système a un *ordre à courte portée*. Si l'on diminue la température tout en restant au dessus de T_c, la longueur de corrélation augmente car la taille de l'agrégat le plus gros augmente. Il est toutefois important de noter qu'il existe, dans le système, aussi des agrégats ayant une taille inférieure à cette taille maximale : il y a des régions corrélées en spin, *i.e.* des agrégats de toutes tailles jusqu'à la longueur de corrélation.

La longueur de corrélation augmente jusqu'à la température critique où elle devient infinie (nous considérons ici un système infini). Cet état particulier correspond à une situation où il y a des agrégats de toutes tailles. L'ordre existe donc à toutes les échelles. Au point critique, *les fluctuations sont importantes à toutes les échelles*.

Plaçons nous à présent au dessous de la température critique T_c pour un champ $\mathbf{B}$ nul. Le système est maintenant ferromagnétique et il y a, en moyenne, plus de spins orientés dans une direction que dans l'autre : la magnétisation n'est plus nulle et il existe une direction privilégiée dans l'espace. Lorsque $T = 0$, il n'y a plus de fluctuations thermiques et l'interaction (1) aligne tous les spins dans la même direction (on dit qu'il y a saturation). Le système est parfaitement ordonné et il n'existe qu'un seul agrégat ayant la taille du système. Il faut redéfinir la longueur de corrélation qui mesure maintenant la largeur de la distribution des agrégats. Elle est nulle à $T = 0$. Lorsque la température augmente, tout en restant inférieure à T_c, la magnétisation diminue. Il y a une distribution d'amas et la longueur de corrélation, qui mesure la taille de la fluctuation la plus grande par rapport à l'état ordonné, augmente. Ce phénomène continue jusqu'à la température critique où la longueur de corrélation devient infinie ; l'ordre est alors complètement détruit. La magnétisation, quant à elle, s'annule au point critique.

Remarque. L'existence de fluctuations de *toutes tailles* au point critique peut s'observer à l'œil nu dans le cas d'un liquide. Au point critique il y a des fluctuations en densité de toutes tailles. Certaines ont des dimensions de l'ordre de grandeur de la lumière visible ($0,4 - 0,8$ µm). Il y a donc une forte réflexion de la lumière et cela se traduit par un aspect laiteux du fluide. C'est ce que l'on appelle l'*opalescence critique*. Ainsi, bien que la longueur de corrélation soit infinie au point critique, les fluctuations de tous ordres sont importantes.

Ce qu'il est important de retenir, c'est que toutes les échelles de longueur sont importantes pour les phénomènes critiques. Ceci diffère des phénomènes physiques usuels que l'on peut généralement comprendre dans le cadre de théories où l'on se restreint à une zone limité d'échelle de longueurs. Ainsi, on peut très bien décrire les atomes sans invoquer la structure intime des nucléons du noyau. De même, la description hydrodynamique d'un fluide peut se faire sans connaître ce qui se passe à l'échelle des molécules qui le composent.

10.8 NOTION DE GROUPE DE RENORMALISATION

À la température critique, les fluctuations de toutes tailles sont possibles. On dit qu'*il n'y a plus d'échelle de longueur* et que la physique est *invariante d'échelle*. Ceci a pour conséquence qu'on ne peut pas appliquer de développements perturbatifs pour modéliser le phénomène et il faut faire intervenir de nouveaux concepts. La méthode du *groupe*[3] *de renormalisation* introduite par K.Wilson en 1971 a permis de faire un saut très important dans la compréhension des phénomènes critiques. Il s'agit d'une méthode permettant de construire des théories pour décrire des phénomènes critiques. Elle permet de réduire un problème très complexe en une séquence de problèmes plus simples et dont la solution est plus accessible.

> ***Remarque.*** La notion de groupe de renormalisation a été introduite en 1953 par les physiciens travaillant dans le domaine des particules élémentaires pour éliminer les divergences qui existent dans la théorie quantique des champs (divergences dites ultraviolettes car elles correspondent à de grands moments). La renormalisation, qui permettait d'éliminer des « infinis » de cette théorie, pouvait se faire de diverses manières. Le groupe de renormalisation, introduit à cette époque, avait pour but d'exprimer l'invariance de la physique par rapport aux diverses procédures de renormalisation. Ces idées ont évolué pour aboutir à une théorie plus générale du groupe de renormalisation introduite par Wilson en 1971. Ce dernier a obtenu, en 1982, le prix Nobel de physique pour ce travail.

L'idée du groupe de renormalisation est de changer l'échelle du système et de voir l'évolution de ses propriétés. Prenons, pour illustrer ce concept, l'exemple du modèle de Ising bidimensionnel. Le changement d'échelle peut se faire en groupant les nœuds du réseau neuf par neuf et en remplaçant ceux-ci par un spin dont l'orientation est donnée par l'orientation majoritaire des 9 spins initiaux (méthode des blocs de spins). On peut répéter ceci plusieurs fois et étudier la manière dont le système évolue. Ceci est schématiquement représenté sur la figure 7 en partant d'une température $T > T_c$ avec un réseau 9×9. Dans une première étape, on génère un réseau 3×3 par la méthode indiquée plus haut. On répète cette opération et cela conduit au réseau 1×1. On constate qualitativement, et cela est confirmé quantitativement, que la longueur de corrélation diminue lorsque le nombre de transformations augmente. Ces dernières conduisent donc à une augmentation de la température. Plus précisément, pour un réseau infini, on obtient, après plusieurs applications de la transformation, un réseau infini complètement désordonné dont la température associée est $T = \infty$. La longueur de corrélation devient donc nulle. Le nombre de transformations nécessaires pour obtenir cette situation est d'autant plus grand que T est proche de T_c. Néanmoins, lorsque la température initiale est telle que $T > T_c$, on obtient toujours, après application répétée des transformations, un état caractérisé par $T = \infty$. On observe également une évolution similaire lorsque l'on part d'un système à $T < T_c$. Toutefois, dans ce cas, il faut se souvenir que les fluctuations sont relatives à l'état fondamental qui correspond ici à la situation où tous les spins sont orientés dans le même sens. Par conséquent, en partant de $T < T_c$, on obtient, après

3. Le mot groupe est ici utilisé pour des raisons historiques. En effet, l'ensemble des transformations ne constitue pas réellement un groupe mais plutôt un semigroupe puisque chaque transformation est irréversible.

un certain nombre d'itérations, qui sera d'autant plus grand que T est proche de T_c, un système à $T = 0$. *i.e.* avec des fluctuations nulles.

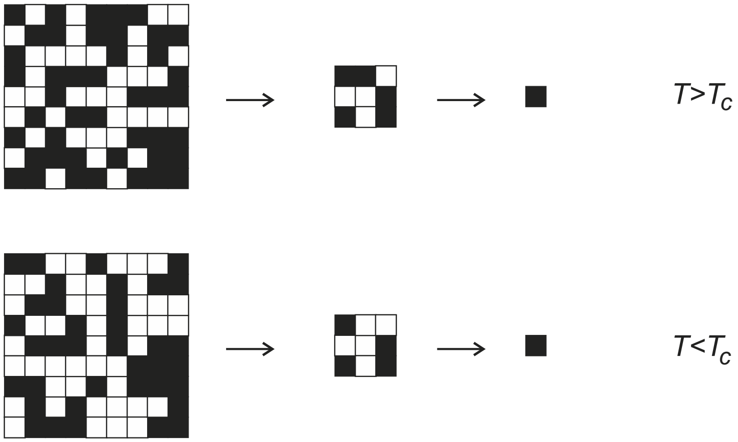


Figure 10.7

Lorsque $T = T_c$, on a des fluctuations à toutes les échelles de longueur. Il s'ensuit qu'une application répétée des transformations laisse le système invariant : on a dit que l'on a *invariance d'échelle*. La méthode du groupe de renormalisation permet donc, en principe, de trouver le point critique et d'étudier ses propriétés.

Remarque. Il est important de noter, lorsque l'on parle du groupe de renormalisation, que les transformations sont de nature assez particulières puisqu'elles ne sont pas réversibles. En effet, reprenons le modèle de Ising bidimensionnel décrit plus haut. La transformation inverse au groupement des spins n'est pas univoque car il y a eu, au cours de la transformation, perte d'information.

Pour résumer, le groupe de renormalisation est une famille de transformations qui permettent une réduction systématique du nombre de degrés de liberté. En effet, le nombre de degrés de liberté en interaction sont approximativement ceux qui sont contenus dans une sphère ayant pour rayon la longueur de corrélation. Par transformation, celle-ci est réduite et l'on fait correspondre des états ayant une longueur de corrélation différente. Néanmoins, il est important de noter que ces transformations de renormalisation vont bien au delà d'une simple analyse dimensionnelle.

10.9 EXPOSANTS CRITIQUES

Le point critique est caractérisé par la divergence de certaines quantités physiques. C'est par exemple le cas de la chaleur spécifique ou de la susceptibilité magnétique dans le cas des systèmes ferromagnétiques. Il est important d'étudier la forme de ces divergences car ce sont des caractéristiques essentielles du système. Ceci conduit à la notion d'*exposant critique*. Pour cela, on introduit une variable qui représente la déviation relative de la

température par rapport à la température critique :

$$\mathsf{t} = \frac{T - T_c}{T_c} \tag{5}$$

L'intérêt de définir t de cette manière est de permettre de rendre équivalents les points critiques de systèmes différents. En effet, tous les systèmes ont la même température critique réduite, $\mathsf{t} = 0$, alors que leurs T_c sont différents.

L'exposant critique λ associé à toute quantité physique $F(\mathsf{t})$ (chaleur spécifique, susceptibilité, longueur de corrélation, *etc.*) est donné par :

$$\lambda = \lim_{t\to 0} \frac{\text{Log}\,|F(\mathsf{t})|}{\text{Log}\,|\mathsf{t}|} \tag{6}$$

Compte tenu de cette définition, il est d'usage d'écrire le comportement de $F(\mathsf{t})$ au voisinage du point critique comme :

$$F(\mathsf{t}) \sim |\mathsf{t}|^{\lambda} \tag{7}$$

Cette expression signifie que $F(\mathsf{t})$ varie comme $|\mathsf{t}|^{\lambda}$ lorsque $t \to 0$. Pour illustrer ceci, nous indiquons ci-dessous les principaux exposants critiques associés à la transition de phase ferromagnétique-paramagnétique (d est la dimensionalité spatiale du système).

Chaleur spécifique (pour $B = 0$)	$C_B \sim \|\mathsf{t}\|^{-\alpha}$
Magnétisation (pour $B = 0$)	$M \sim (-\mathsf{t})^{\beta^*}$
Susceptibilité isotherme ($B = 0$)	$\chi_T \sim \|\mathsf{t}\|^{-\gamma}$
Isotherme critique ($\mathsf{t} = 0, B \to 0$)	$B \sim \|M\|^{\delta}\text{sgn}M$
Longueur de corrélation	$\xi \sim \|\mathsf{t}\|^{-\nu}$
Fonction de corrélation à 2 corps (à $\mathsf{t} = 0$)	$G(\mathbf{r}) \sim 1/r^{d-2+\eta}$

On peut, de la même manière, introduire les exposants critiques associés à la transition liquide-gaz.

Chaleur spécifique à volume constant	$C_V \sim \|\mathsf{t}\|^{-\alpha}$
Différence de densité liquide-gaz	$(\rho_l - \rho_g) \sim (-\mathsf{t})^{\beta^*}$
Compressibilité isotherme	$\kappa_T \sim \|\mathsf{t}\|^{-\gamma}$
Isotherme critique ($\mathsf{t} = 0$)	$P - P_c \sim \|\rho_l - \rho_g\|^{\delta}\text{sgn}(\rho_l - \rho_g)$
Longueur de corrélation	$\xi \sim \|\mathsf{t}\|^{-\nu}$
Fonction de corrélation à 2 corps ($\mathsf{t} = 0$)	$G(\mathbf{r}) \sim 1/r^{d-2+\eta}$

Remarque. Il convient de noter que l'exposant critique associé à une grandeur thermodynamique est le même que l'on prenne la limite en partant de $T > T_c$ ($\mathsf{t} \to 0^+$) ou de $T < T_c$ ($\mathsf{t} \to 0^-$). Nous reviendrons sur ce point dans la section 11.2.3.

Pour résumer, on observe, au voisinage du point critique, que certaines quantités macroscopiques suivent des lois de puissance avec des exposants, dits critiques, qui sont des nombres fractionnaires. Ceux-ci ne sont pas quelconques. Ils permettent de définir des classes de phénomènes critiques qui regroupent des systèmes qui peuvent être de nature très différente.

10.10 UNIVERSALITÉ

Le grand intérêt des exposants critiques est qu'ils ne dépendent que de propriétés très générales des systèmes et non du détail des interactions. Ainsi, pour les systèmes ayant des interactions à courte portée, comme les liquides ou les matériaux ferromagnétiques, les exposants critiques ne dépendent que de la dimensionalité spatiale d du système et de celle du paramètre d'ordre n. Ce sont donc d'excellentes quantités pour caractériser un système au voisinage du point critique et pour tester la validité des modèles. On dit qu'ils obéissent à des lois d'*universalité* car ils permettent de définir des classes qui englobent des transitions de phase qui peuvent paraître à première vue très différentes.

Pour résumer, deux quantités permettent de déterminer le comportement d'un système au voisinage d'un point critique : sa dimension spatiale d et la dimensionalité du paramètre d'ordre n. Cette dernière peut être plus difficile à déterminer pour des raisons à la fois expérimentales et théoriques. Le couple (d, n) détermine une *classe d'universalité*. Tous les systèmes appartenant à une même classe ont un comportement et des exposants critiques identiques. Par exemple, pour $d = 3$ et $\mathsf{n} = 1$, nous avons la transition liquide-gaz, la transition ferromagnétique uniaxiale (modèle d'Ising à trois dimensions) et les transitions ordre-désordre dans les alliages.

Si nous revenons à la transition liquide-gaz, on sait que la température critique dépend du fluide considéré et des interactions entre les atomes. Par contre, si l'on trace la courbe de coexistence des fluides au point critique (*i.e.* pour chaque température T la valeur de la densité ρ de chacune des phases dans un diagramme T/T_c versus ρ/ρ_c), on observe une courbe dite « universelle » sur laquelle se placent les points expérimentaux correspondant à plusieurs fluides différents. L'exposant critique associé au paramètre $\rho_l - \rho_g$, où ρ_l et ρ_g sont respectivement la masse volumique du liquide et du gaz, varie comme $(-t)^{\beta^*}$ au point critique avec $\beta^* = 1/3$. On peut constater expérimentalement que cette loi d'universalité est satisfaite non seulement au voisinage du point critique mais aussi assez loin de celui-ci.

Pour un système donné, il existe une famille d'exposants critiques. Considérons pour illustrer ceci la transition liquide-gaz d'un fluide. La capacité calorifique à volume constant, C_V, la différence de densité entre les deux phases, $\rho_l - \rho_g$, et la compressibilité isotherme, κ_T, varient respectivement comme $|t|^{-\alpha}$, $(-t)^{\beta^*}$ et $|t|^{-\gamma}$ au voisinage du point critique. On peut montrer, en utilisant les techniques du groupe de renormalisation, que ces trois exposants sont reliés entre-eux par la relation $\alpha + 2\beta^* + \gamma = 2$. C'est ce que l'on appelle une *loi d'échelle*. La thermodynamique classique ne conduit qu'à l'inégalité $\alpha + 2\beta^* + \gamma \leqslant 2$. En fait, cette inégalité est une égalité.

Chapitre 11

Transitions de phase (II)

Dans ce chapitre, nous allons aborder deux approches théoriques des transitions de phase : celle de champ moyen et la méthode du groupe de renormalisation. Nous le terminerons en présentant quelques idées sur le concept de percolation.

11.1 L'APPROCHE DE CHAMP MOYEN

Les théories de champ moyen sont très utilisées dans de nombreux domaines de la physique. Nous les avons déjà évoquées dans la section 2.1.4 lorsque nous avons parlé des atomes à plusieurs électrons. Pour un système à N particules, l'idée de base est de remplacer, pour chacune d'entre elles, l'interaction des autres particules par un potentiel moyen (appelé aussi *champ moyen*). Cette approche est aussi appelée *modèle de particules indépendantes* car le mouvement de chacune d'entre elles est gouverné par le potentiel moyen. Il y a néanmoins une dépendance indirecte vis à vis des autres particules par le fait que le potentiel moyen a pour origine l'interaction entre l'ensemble de toutes les particules. Une telle simplification revient à négliger les fluctuations du système et à se concentrer sur son comportement moyen. Dans le cas du modèle de Ising, cette approximation consiste à remplacer l'interaction d'un spin particulier avec ses voisins par une interaction moyenne indépendante de la particule choisie. On imagine très bien qu'elle ne sera valable que si les fluctuations du système autour de sa valeur moyenne sont faibles. Ce n'est certainement pas le cas au voisinage du point critique.

Analogie. Prenons comme exemple les notes attribuées aux élèves d'une classe. C'est une distribution $\mathcal{D}(n)$, où n varie de 0 à 20. La quantité $\mathcal{D}(n)$ représente le nombre d'élèves ayant obtenu la note n. L'approximation de champ moyen consiste en quelque sorte à représenter les résultats

par la valeur moyenne <n>. Pour chaque élève, ceci ne sera une bonne approximation que si les fluctuations autour de <n> sont faibles, *i.e.* si la distribution $\mathcal{D}(n)$ est étroite. Dans cet exemple, on remplace donc la connaissance de $\mathcal{D}(n)$ par celle de <n>.

11.1.1 L'équation de van der Waals

Nous avons longuement étudié le gaz parfait dans les chapitres précédents. C'est un ensemble de molécules ou d'atomes (que nous qualifierons de particules) dont on néglige les interactions. Ce modèle est souvent une bonne description des gaz réels. Nous allons maintenant aller au delà de cette hypothèse très extrême et nous placer dans le cadre d'une approximation de champ moyen. Cela va nous donner une meilleure description des gaz réels et nous permettre d'obtenir une équation d'état des gaz parfaits connue sous le nom d'*équation de van der Waals*.

Dans un gaz réel, l'interaction entre les particules, $\mathcal{V}$, est une fonction compliquée des positions $\mathbf{r}_i$:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots \mathbf{r}_i, \ldots, \mathbf{r}_n) \tag{1}$$

Ce terme d'énergie potentielle contient les effets d'un éventuel champ extérieur, les interactions entre deux particules, trois particules, *etc.*. La fonction de partition du système est une intégrale dans un espace à $6N$ dimensions :

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 \ldots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_N \exp\left[-\beta\left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots \mathbf{r}_i, \ldots, \mathbf{r}_n)\right)\right] \tag{2}$$

Pour un gaz parfait, $\mathcal{V} = 0$. Ce cas a été discuté en détails dans les chapitres 6 et 7.

L'approche de champ moyen consiste à supposer que l'interaction des particules sur l'une d'entre elle peut être réduite à un unique potentiel à un corps $\mathcal{U}(\mathbf{r})$. Ceci se traduit, mathématiquement, par le fait que :

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots \mathbf{r}_i, \ldots, \mathbf{r}_n) \approx \sum_i \mathcal{U}(\mathbf{r}_i) \tag{3}$$

La fonction de partition devient alors :

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}\int d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{p}_1\, d\mathbf{r}_2\, d\mathbf{p}_2 \ldots d\mathbf{r}_N\, d\mathbf{p}_N\, \exp\left[-\beta\left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_i \mathcal{U}(\mathbf{r}_i)\right)\right] \tag{4}$$

Il est alors facile de factoriser l'intégrale multiple en un produit d'intégrales simples pour obtenir :

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}\left(\int d\mathbf{r}\, d\mathbf{p}\, \exp\left[-\beta\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \mathcal{U}(\mathbf{r})\right)\right]\right)^N \\ &= \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}\left(\int d\mathbf{p}\, e^{-\beta\frac{\mathbf{p}^2}{2m}}\right)^N \left(\int d\mathbf{r}\, e^{-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r})}\right)^N\end{aligned} \tag{5}$$

L'intégration sur **p** est immédiate et l'on obtient :

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3N/2}\left(\int d\mathbf{r}\exp\left[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r})\right]\right)^N \tag{6}$$

Pour calculer la partie dépendant de **r**, il nous faut maintenant connaître, ou faire une hypothèse, sur le potentiel moyen. La plus simple consiste à dire que $\mathcal{U}(\mathbf{r})$ est une constante $\mathcal{U}_0$ à l'intérieur du volume V contenant le gaz avec toutefois la restriction suivante : chaque molécule ne peut accéder qu'à un volume $V - V_{\text{ex}}$, où V_{ex} est appelé « volume exclu ». Cette restriction a pour but de traduire la répulsion à courte portée de l'interaction entre deux particules (molécules ou atomes). Cette interaction répulsive a pour origine essentielle le principe de Pauli. Nous pouvons, pour simplifier, traduire cela en considérant que la distance minimum entre deux particules ne peut être inférieure à une valeur d_0. Si le gaz est suffisamment dilué pour que les interactions à trois particules et plus soient négligeables devant celles à deux particules, le volume exclu est alors une sphère de rayon d_0. Comme il y a $\frac{1}{2}N(N-1) \approx \frac{1}{2}N^2$ paires de particules, le volume exclu vaut $\frac{1}{2}N^2\left(\frac{4}{3}\pi d_0^3\right)$. Pour une particule, il faut diviser ce résultat par N. Par conséquent :

$$V_{\text{ex}} = \frac{1}{2}N\left(\frac{4}{3}\pi d_0^3\right) = bN \tag{7}$$

La quantité b est une constante qui ne dépend que de la nature du gaz considéré. Pour fixer les idées, si les particules sont sphériques, leur rayon vaut $d_0/2$. Donc b représente quatre fois le volume propre d'une particule, soit $\pi d_0^3/6$. Compte tenu des hypothèses faites, on a :

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3N/2}\left[(V - V_{\text{ex}})e^{-\beta\mathcal{U}_0}\right]^N \tag{8}$$

Nous allons maintenant estimer le potentiel moyen $\mathcal{U}_0$.

L'énergie potentielle de l'ensemble des particules est $N\mathcal{U}_0$. Elle résulte de l'interaction à longue portée entre les molécules (la partie à courte portée a été traitée en introduisant le volume exclu). Si u_0 est l'énergie d'interaction moyenne entre deux particules, l'énergie du système, qui est constitué de $\frac{1}{2}N(N-1) \approx \frac{1}{2}N^2$ paires vaut $\frac{1}{2}N^2\mathsf{u}_0$. Par conséquent, $\mathcal{U}_0 = \frac{1}{2}N\mathsf{u}_0$; le potentiel moyen est proportionnel au nombre de particules.

Considérons une particule donnée et choisissons l'origine des coordonnées en son centre (nous nous placerons en coordonnées sphériques). En l'absence de champ extérieur, les autres particules sont uniformément réparties dans le volume $V - V_{\text{ex}}$. Par conséquent, la probabilité $\mathcal{P}(\mathbf{r})$ de trouver une autre particule vaut :

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < d_0 \\ \dfrac{1}{V - V_{\text{ex}}} \approx \dfrac{1}{V} & \text{si } r \geqslant d_0 \end{cases} \tag{9}$$

Si $\mathsf{u}(\mathbf{r})$ est l'interaction entre les deux particules, l'énergie cherchée vaut :

$$\mathsf{u}_0 = \int \mathsf{u}(\mathbf{r})\,\mathcal{P}(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = \frac{1}{V}\int_{V-V_{\text{ex}}} \mathsf{u}(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} \tag{10}$$

où l'intégration doit être prise dans tout le volume du récipient V à l'exclusion de V_{ex}. La partie à longue portée de l'interaction est l'interaction de van der Waals. Elle varie comme r^{-6} (soit une force en r^{-7}) et résulte de l'interaction entre les dipôles des deux molécules ou atomes. Ces derniers ont pour origine les fluctuations de charge dues aux mouvements des électrons. Le résultat de l'intégration est une constante et il est d'usage de poser :

$$\mathsf{u}_0 = -2a\frac{1}{V} \tag{11}$$

où a est une constante. Comme $\mathcal{U}_0 = \dfrac{N\mathsf{u}_0}{2}$, la fonction de partition s'écrit finalement :

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3N/2}\left[(V-Nb)e^{\dfrac{\beta aN}{V}}\right]^N \\ &= \mathcal{Z}_{\text{gp}}\left[(1-\frac{Nb}{V})e^{\dfrac{\beta aN}{V}}\right]^N \end{aligned}\tag{12}$$

Dans l'expression ci-dessus, nous avons introduit la fonction de partition du gaz parfait $\mathcal{Z}_{\text{gp}}$. Celle-ci est donnée explicitement par l'équation (7.4) (on se rappellera du fait que $\hbar = h/2\pi$). Connaissant la fonction de partition, nous pouvons, en utilisant l'équation (6.103), calculer l'énergie libre du gaz (rappelons que $\beta = 1/kT$) :

$$F = -kT\,\text{Log}\,Z = F_{\text{gp}} - N\left[\frac{aN}{V} + kT\,\text{Log}\,\left(1-\frac{Nb}{V}\right)\right] \tag{13}$$

où F_{gp} est l'énergie libre du gaz parfait. On remarque que F est bien proportionnelle à N, *i.e.* que c'est une grandeur extensive.

Nous pouvons maintenant calculer la pression du gaz en utilisant le résultat de l'équation 7.9 :

$$\begin{aligned} P &= -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial F_{\text{gp}}}{\partial V} - \frac{aN^2}{V^2} + \frac{NkT}{1-Nb/V}\left(\frac{Nb}{V^2}\right) \\ &= \frac{NkT}{V} - \frac{aN^2}{V^2} + \frac{NkT}{1-Nb/V}\left(\frac{Nb}{V^2}\right) = \frac{NkT}{V-Nb} - a\frac{N^2}{V^2} \end{aligned}\tag{14}$$

soit, en écrivant cette équation sous une autre forme :

$$\boxed{\left(P + a\frac{N^2}{V^2}\right)(V-bN) = NkT} \tag{15}$$

C'est *l'équation d'état de van der Waals*. Nous l'avons obtenue en faisant l'hypothèse d'un gaz dilué mais son champ d'application est plus général et elle est utilisée pour décrire des fluides plus complexes pour lesquels les hypothèses que nous avons faites ne sont certainement pas valables.

11.1.2 Construction de Maxwell et point critique

Nous allons considérer un fluide qui peut être décrit par l'équation (15). Comme dans le cas des gaz parfaits, les trois variables thermodynamiques P, T et V sont reliées entre elles par une équation d'état qui est ici l'équation de van der Waals (nous supposons que le nombre de particules N est constant). Nous allons étudier quelques propriétés du fluide dans le plan P-V. Pour cela, nous allons tracer les isothermes (courbes à température constante) données par l'équation (15) (figure 1). On observe que les courbes sont monotones au dessus d'une température égale à T_c alors qu'elles présentent un maximum et un minimum local au dessous de T_c. Cette ondulation intermédiaire sépare deux régions où le fluide a des propriétés physiques très différentes : à gauche de l'ondulation (petites valeurs de V), le système est dans une phase liquide caractérisée par une faible compressibilité (*i.e.* une grande valeur de $\left|\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N}\right|$) alors qu'à droite (grandes valeurs de V), le système est un gaz. Rappelons en effet que la compressibilité isotherme vaut $-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}$. Pour $T > T_c$, il n'y a pas de distinction possible entre l'état gazeux et l'état liquide. Pour la courbe correspondant à $T = T_c$, l'ondulation disparaît et l'on observe juste un point d'inflexion. C'est le *point critique* dont nous avons parlé dans la section 10.1.

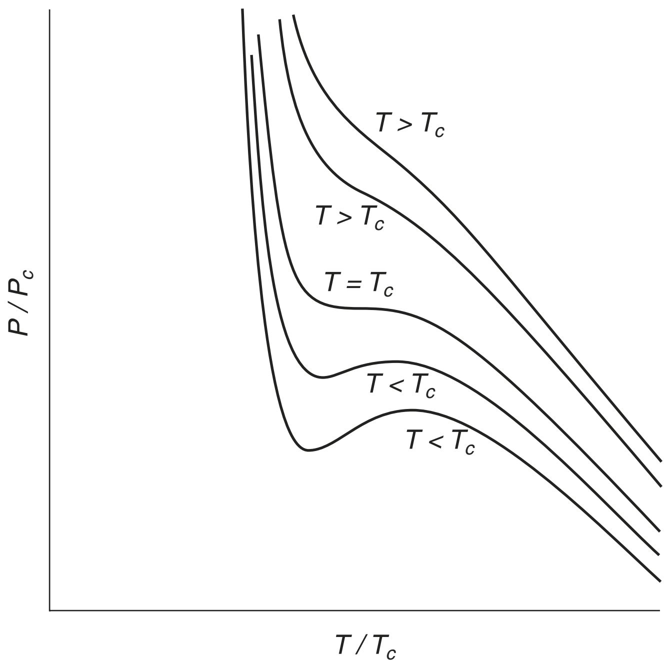


Figure 11.1

Considérons maintenant les températures $T < T_c$. Il existe une région de l'isotherme pour laquelle $\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} > 0$, *i.e.* pour laquelle la compressibilité est négative. Une telle situation est instable physiquement et ne peut exister. Cela signifie que, lorsque l'on arrive dans cette région, le système doit avoir une autre évolution que celle donnée par l'isotherme. En fait, dans cette région, il se produit une discontinuité du volume spécifique du fluide, *i.e.* de sa densité. On observe donc une transition de phase du premier ordre. Si l'on part du gaz, il y a condensation. Si l'on part du liquide, il y a évaporation. Nous savons que la transition liquide-gaz se produit à température et pression constante. Ceci ne traduit rien d'autre que l'équilibre thermodynamique (*cf.* chapitre 4). Au point de transition, il y a coexistence de deux phases, le liquide et la vapeur, en équilibre thermodynamique. Le passage du gaz au liquide le long d'une isotherme se fait donc selon un segment de droite correspondant à $P = \mathrm{C}^{\mathrm{te}}$ (*cf.* la partie gauche de la figure 2). Ce segment de droite coupe l'isotherme en 3 point A, B et C. Les deux conditions d'équilibre précédentes ne sont pas suffisantes pour le déterminer de manière univoque. Pour ce faire, nous allons utiliser la dernière condition d'équilibre d'un système fermé relative au potentiel chimique qui doit être constant. Dans le cas qui nous intéresse, cela signifie que le potentiel chimique de la phase vapeur, μ_g, et de la phase liquide, μ_l, sont égaux. Lors du passage du gaz au liquide, on doit donc avoir le long de l'isotherme de van de Waals :

$$\int_g^l d\mu = \mu_l - \mu_g = \int_g^l \frac{V}{N} dP = 0 \tag{16}$$

Le dernier membre de droite est obtenu en utilisant la relation de Gibbs Duhem (*cf.* exercice 18 du chapitre 1) $S\,dT - V\,dP + N\,d\mu = 0$ à température constante ($dT = 0$). Nous allons maintenant donner une interprétation physique de la condition (16). Pour cela, appelons $\mathcal{A}_I$ la surface du domaine délimité par AB et l'isotherme de van der Waals et $\mathcal{A}_{II}$ celle délimitée par le segment BC. Physiquement, la condition du membre de droite de (16) signifie que $\mathcal{A}_I = \mathcal{A}_{II}$. Les surfaces doivent être égales et ceci nous donne la manière de construire le segment de droite ABC : il doit être tel que $\mathcal{A}_I = \mathcal{A}_{II}$. C'est ce que l'on appelle la *construction de Maxwell*. Elle permet d'obtenir l'isotherme réelle du fluide. On peut appliquer la construction de Maxwell à chaque isotherme pour laquelle $T < T_C$. Le lieu des points A et C correspond à une courbe (*cf.* la partie droite de la figure 2) appelée *courbe de coexistence* : sous cette courbe, le liquide et le gaz coexistent.

Revenons à l'isotherme de van der Waals avant la construction de Maxwell (*cf.* figure 2). La partie qui est sous la courbe de coexistence est instable mais on peut distinguer deux types d'instabilités. La première, correspondant aux arcs AI et JC, est une zone métastable. La seconde, correspondant à l'arc IF, est une zone instable car la compressibilité du fluide est négative. La zone métastable peut exister mais son énergie est supérieure à l'état thermodynamiquement le plus stable : celui pour lequel le liquide et le gaz coexistent. Lorsque l'on comprime un gaz à température constante, on peut atteindre la zone de métastabilité JC et ne pas avoir de liquide. On dit que l'on a une *vapeur sursaturante*. En augmentant lentement le volume offert au liquide à température constante, on peut ne pas avoir formation de vapeur (chemin suivant AI). Dans ce cas on dit que l'on

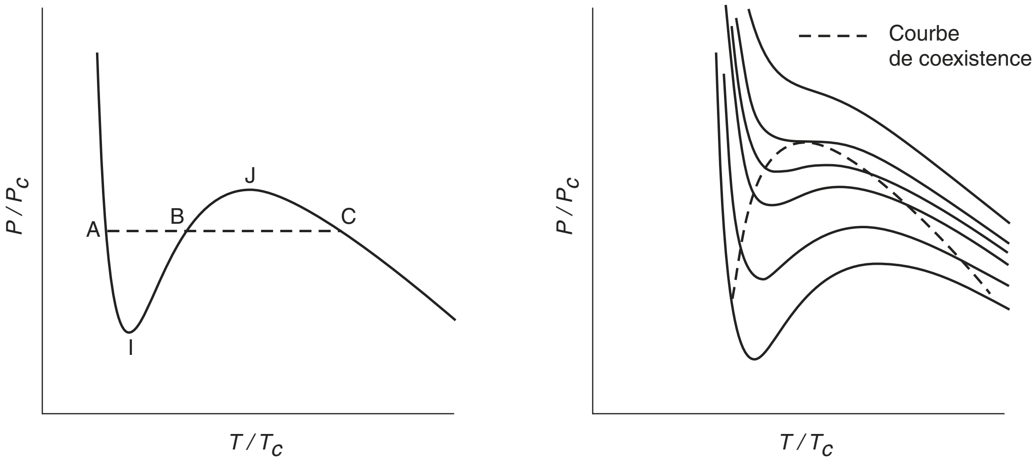


Figure 11.2

a un *liquide surchauffé*. Pour ces deux situations, le système est dans un état métastable. Son énergie est supérieure à celle correspondant à l'équilibre thermodynamique.

Revenons maintenant au point critique pour lequel on observe un phénomène critique puisque les volumes spécifiques du liquide et du gaz sont égaux. Il correspond à un point d'inflexion sur l'isotherme de van der Waals. Ceci s'exprime mathématiquement par les conditions :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T,N} = 0 \tag{17}$$

Ces deux équations, associées à l'équation de van der Waals (15), permettent de déterminer T_c, P_c et V_c. Nous laissons le soin au lecteur de faire le calcul direct et nous allons déterminer ici ces quantités par une autre méthode. Pour cela, écrivons l'équation de van der Waals comme un polynôme en V :

$$V^3 - \left(bN + \frac{NkT}{P}\right) V^2 + \frac{aN^2}{P} V - \frac{abN^3}{P} = 0 \tag{18}$$

Pour chaque isotherme et pour P=Cte, cette équation du troisième degré en V a trois solutions si $T < T_c$ et aucune si $T > T_c$. Au point critique, il n'y a qu'une solution $V = V_c$ qui est une racine triple du polynôme en V. Par conséquent, l'équation de l'isotherme au point critique s'écrit :

$$(V - V_c)^3 = V^3 - 3V_cV^2 + 3V_c^2V - V_c^3 = 0 \tag{19}$$

Par identification des différents termes de (18) et (19), on obtient :

$$V_c = 3Nb \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad \text{et} \quad T_c = \frac{8a}{27bk} \tag{20}$$

Les valeurs de a et b dépendent du fluide considéré. Si elles sont connues, en étudiant par exemple le fluide loin du point critique, on peut prédire, grâce aux équations ci-dessus, les paramètres du point critique, la courbe de coexistence, *etc.*

Il est intéressant d'écrire l'équation de van der Waals sous une forme qui la rend plus universelle. Pour cela, introduisons les variables :

$$\mathsf{t} = \frac{T}{T_c} \quad \mathsf{p} = \frac{P}{P_c} \quad \text{et} \quad \mathsf{v} = \frac{V}{V_c} \tag{21}$$

L'équation de van der Waals s'écrit alors :

$$\left(\mathsf{p} + \frac{3}{\mathsf{v}^2}\right)(3\mathsf{v} - 1) = 8\mathsf{t} \tag{22}$$

Elle est la même pour tous les fluides à la condition bien sûr qu'ils obéissent à l'équation de van der Waals. C'est ainsi que l'on a pu prédire, à la fin du siècle dernier, une propriété de l'hydrogène, à savoir qu'il peut se liquéfier, à partir du comportement d'autres gaz que l'on savait liquéfier. Cette loi de similitude est connue sous le nom de *loi des états correspondants*. Elle n'est qu'approximativement satisfaite pour les fluides réels.

Au voisinage du point critique, on a une loi d'échelle qui permet de tester la validité de l'équation de van der Waals. En effet :

$$\frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{(a/27b^2)(3Nb)}{Nk(8a/27bk)} = \frac{3}{8} = 0,375 \tag{23}$$

Par exemple, on trouve 0,23 pour l'eau et 0,30 pour l'^{4}He. Ceci illustre le fait que les fluides réels ne sont pas parfaitement décrits par l'équation de van der Waals.

11.1.3 La théorie de Landau

Bien que basée sur des hypothèses très simples, la théorie proposée par Landau permet d'appréhender l'essentiel des idées physiques relatives aux transitions de phase continues. L'idée est de supposer que l'énergie libre du système peut être développée comme une série convergente du paramètre d'ordre m. Dans ce développement, seuls les termes ayant une symétrie compatible avec celle du système sont retenus.

a) Système homogène

Nous allons illustrer le principe de cette méthode, ainsi que certaines de ses conséquences, sur la transition ferromagnétique-paramagnétique à champ nul ($\mathbf{B} = 0$). Nous supposerons que le système est homogène. Dans ce cas, l'énergie libre du système peut s'écrire sous la forme :

$$F(m, T) = F_0(T) + a_2 m^2 + a_4 m^4 + \mathcal{O}(m^4) \tag{24}$$

En effet, le système étant invariant lors d'un changement de m en $-m$, nous ne pouvons avoir que des termes pairs dans le développement. D'autre part, la magnétisation étant une quantité bornée, ceci implique que $a_4 > 0$. Il est important de noter que F_0 dépend de T.

Dans l'expression (24), nous supposons que la magnétisation est un scalaire alors que, pour un système réel, c'est un vecteur. Le passage d'un scalaire à un vecteur ne pose pas de problème de principe mais alourdirait la discussion. Ce que nous allons décrire

s'applique tout à fait au modèle d'Ising bidimensionnel dans lequel m est un scalaire qui peut être positif ou négatif.

Si l'on trace la quantité $F - F_0$ en fonction de m, on obtient, selon la valeur de a_2, des courbes qui appartiennent à des familles différentes (figure 3) :

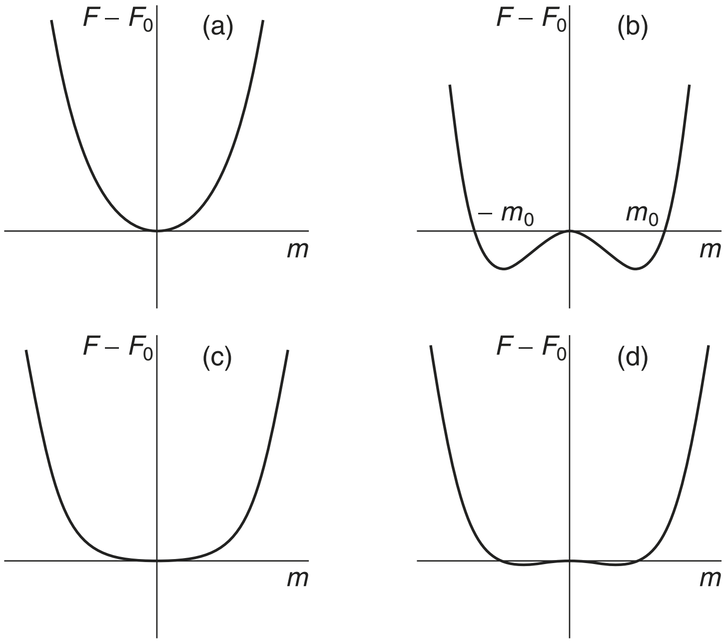


Figure 11.3

• Lorsque $a_2 > 0$, on obtient la structure représentée sur la figure 3.a. La quantité $F - F_0$ a un minimum pour $m = 0$. Le système est donc paramagnétique. Ce comportement est observé lorsque $T > T_c$.
• Pour $a_2 < 0$ (figure 3.b), on observe deux minima en $m = \pm m_0 \neq 0$. Une telle situation décrit une phase ferromagnétique. L'existence de deux états stables ($m = \pm m_0$) pour l'énergie libre résulte de la symétrie du problème. Physiquement, cela signifie que deux phases de magnétisation opposée coexistent. Une telle situation est observée lorsque $T < T_c$.
• Le cas $a_2 = 0$ (figure 3.c) correspond au point critique ($T = T_c$). On observe une courbe très plate au voisinage du minimum. C'est au point critique qu'une magnétisation spontanée du système apparaît.
• La figure 3.d représente $F - F_0$ en un point légèrement au dessous de la température critique ($a_2 \approx 0$ mais négatif).

Nous allons maintenant étudier le système au voisinage du point critique à l'aide de la théorie de Landau. Celle-ci suppose que a_2 dépend linéairement de la quantité $T - T_c$. La raison de cette hypothèse provient de ce que, dans ce cas, a_2 change de signe à la

température critique $T = T_c$, ce qui va induire deux types de comportements. Pour la suite, il est commode de poser :

$$a_2 = \tilde{a}_2 \mathsf{t} \quad \text{où} \quad \tilde{a}_2 > 0 \qquad \text{et} \qquad \mathsf{t} = \frac{T - T_c}{T_c} \tag{25}$$

À l'équilibre, l'énergie libre est minimum. Donc :

$$\frac{dF(m,T)}{dm} = 2\tilde{a}_2 \mathsf{t} m + 4a_4 m^3 = 0 \qquad \Longrightarrow \qquad m^2 = -\left(\frac{\tilde{a}_2 \mathsf{t}}{2a_4}\right) \tag{26}$$

qui n'a de racines réelles que pour $\mathsf{t} < 0$. Dans ce cas :

$$m \sim (-\mathsf{t})^{1/2} \qquad \Longrightarrow \qquad \beta^* = \frac{1}{2} \tag{27}$$

Au voisinage du point critique, mais pour $\mathsf{t} < 0$, on peut écrire (24) comme :

$$F(m,T) = F_0(T) - \frac{\tilde{a}_2^2 \mathsf{t}^2}{4a_4} + \mathcal{O}(\mathsf{t}^3) \quad \text{pour} \quad \mathsf{t} < 0 \tag{28}$$

Pour $\mathsf{t} > 0$, le paramètre d'ordre m est nul et $F(m,T) = F(0,T) = F_0(T)$.

Au voisinage du point critique, mais pour $\mathsf{t} < 0$, l'entropie du système est donnée par :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = S_0(T) + \frac{\tilde{a}_2^2}{2a_4}\mathsf{t} \quad \text{pour} \quad \mathsf{t} \to 0^- \tag{29}$$

Au dessus du point critique, $S = S_0(T)$ pour $\mathsf{t} \to 0^+$. Comme $a_4 > 0$, cela signifie qu'au dessous du point critique le second terme est négatif et $S < S_0(T)$. L'entropie est donc plus faible que pour $\mathsf{t} > 0$. Ceci se comprend très bien puisque l'ordre du système augmente. On remarque également que l'entropie est continue au passage du point critique. Ceci signifie qu'il n'y a pas de chaleur latente et que la transition de phase est continue.

Calculons maintenant la chaleur spécifique à volume constant :

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_0(T) + \frac{\tilde{a}_2^2}{2a_4}T \quad \text{pour} \quad \mathsf{t} \to 0^- \tag{30}$$

et $C_V = C_0(T)$ pour $\mathsf{t} \to 0^-$. La théorie de Landau conduit à une discontinuité de la chaleur spécifique au point critique. Prenons le cas des quatre transitions de phase continues dont nous avons parlé dans la section 10.4 : liquide-gaz, superfluide, supraconductrice et ferromagnétique. On déduit de mesures expérimentales que pour trois d'entre elles (liquide-gaz, superfluide et ferromagnétique) la capacité calorifique est infinie au point critique. Elle ne reste finie que pour la transition supraconductrice. C'est d'ailleurs pour cette dernière que la théorie de Landau s'applique le mieux.

b) La théorie de Ginsburg et Landau

Pour un système hétérogène, le paramètre d'ordre dépend généralement de la position ($m = m(\mathbf{r})$). Il faut alors introduire la densité locale d'énergie libre $f(m, T)$ qui est reliée à l'énergie libre du système total par :

$$F(m, T) = \int f(m, T)\, d\mathbf{r} \qquad (31)$$

Comme pour la théorie de Landau présentée plus haut, on développe $f(m, T)$ en fonction de m :

$$f(m, T) = f_0(T) + \tilde{a}_2^2 \mathrm{t}^2 m^2 + a_4 m^4 + \gamma |\nabla m|^2 \qquad (32)$$

Le dernier terme du développement est introduit à cause de la dépendance en $\mathbf{r}$ de m. Le raisonnement est par la suite analogue à celui que nous avons tenu plus haut et conduit au même type de résultat.

11.2 LE GROUPE DE RENORMALISATION

Dans cette section, nous allons introduire quelques notions concernant le groupe de renormalisation. Il s'agit d'un sujet complexe qui nécessite des développements mathématiques allant bien au delà du niveau élémentaire de cet ouvrage. Aussi, nous allons nous limiter à la présentation de quelques idées physiques sur le groupe de renormalisation pour soulever un peu le voile sur ce domaine très riche.

11.2.1 Points fixes et surface critique

Nous allons caractériser un système à N degrés de liberté par son *hamiltonien* H. Disons, pour simplifier, que le hamiltonien d'un système n'est autre que l'énergie totale (cinétique plus potentielle) de celui-ci exprimé en fonction des coordonnées et des impulsions des particules. Pour des raisons de commodité, nous allons définir un hamiltonien réduit, sans dimension, en divisant H par la quantité kT : $\mathcal{H} = H/kT$.

Les transformations du groupe de renormalisation permettent de changer l'échelle des longueurs d'un système en diminuant le nombre de degrés de liberté. Elles s'appliquent à l'espace des paramètres du système. Ce dernier sera défini plus bas. Certains points de cet espace restent invariants dans ces transformations. On les appelle *points fixes*. Certains d'entre-eux représentent les points critiques du système car nous avons dit plus haut que les propriétés du système au point critique sont invariantes par changement d'échelle.

La transformation de renormalisation, $\mathbf{R}$, transforme $\mathcal{H}$ en $\mathcal{H}' = \mathbf{R}\mathcal{H}$. Par cette opération, le nombre de degrés de liberté du système passe de N à N'. Le facteur d'échelle de la transformation, b, est donné par : $b^d = N/N'$ où d est la dimension de l'espace dans lequel est défini le système. Pour le modèle d'Ising bidimensionnel et la transformation de renormalisation que nous avons introduits dans la section 10.8, on a $b = 3$ et $d = 2$; pour la transition liquide-gaz, $d = 3$. Toute transformation du groupe de renormalisation

doit laisser la fonction de partition invariante :

$$\mathcal{Z}_{N'}(\mathcal{H}') = \mathcal{Z}_N(\mathcal{H}) \tag{33}$$

Ce qui signifie, compte tenu de la relation (103) du chapitre 6, que l'énergie libre est invariante. Nous allons introduire l'énergie libre *par particule* f et l'énergie libre réduite par particule $\tilde{\mathsf{f}} = \mathsf{f}/kT$. Puisque l'énergie libre F est une grandeur extensive, la quantité $\tilde{\mathsf{f}}$ doit se transformer comme :

$$\tilde{\mathsf{f}}(\mathcal{H}') = b^d\,\tilde{\mathsf{f}}(\mathcal{H}) \tag{34}$$

Les longueurs sont mesurées avec une unité naturelle qui est le pas du réseau. Si a est le pas du réseau avant la transformation $\mathbf{R}$, le pas du réseau devient ba ce qui signifie que les longueurs, exprimées dans cette unité naturelle, sont divisées par b.

Rappelons que dans le cas de la transformation de blocs de spins que nous avons introduite dans la section 10.8, on procède, pour chaque transformation $\mathbf{R}$, de la manière suivante. Tout d'abord, on remplace chaque bloc, constitué de 9 spins par un seul spin dont l'orientation est donnée par l'orientation majoritaire des neufs spins initiaux. Le réseau ainsi obtenu a pour un pas égal à $3a$, si a est le pas du réseau initial. On procède ensuite à une contraction de l'échelle des longueurs d'un facteur trois ce qui restaure le pas du réseau initial. L'effet de la transformation $\mathbf{R}$, qui peut être répétée à volonté, permet d'éliminer toutes les fluctuations dont la taille est inférieure à celle du bloc de spin.

Remarque. Une autre façon de voir les chose consiste à interpréter la transformation $\mathbf{R}$ du groupe de renormalisation comme une intégration sur les fluctuations à courte distance, *i.e.* entre 0 et ba. L'intégration, ou l'élimination, des fluctuations de courte distance à l'aide de la transformation du groupe de renormalisation conduit à un système qui possède le même comportement à longue distance que le système initial. Après la transformation, tous les détails de dimensions comprises entre 0 et ba ont disparu. La longueur de corrélation ξ, évaluée en unités naturelles, est divisée par b et vaut ξ/b. On voit donc que la transformation $\mathbf{R}$ a pour effet de diminuer la longueur de corrélation : si le système est à $T > T_c$, la température augmente ; s'il est à $T < T_c$, il se refroidit. Il n'y a qu'au point critique qu'il reste invariant par application répétée de $\mathbf{R}$ car la longueur de corrélation est infinie.

Considérons, pour fixer les idées, le modèle de Ising bidimensionnel. Avant toute transformation, le hamiltonien réduit du système en l'absence de champ extérieur s'écrit :

$$\mathcal{H} = -\mathcal{J} \sum_{<ij>} s_i s_j \tag{35}$$

où $\mathcal{J} = J/kT > 0$ est le paramètre de l'interaction. Après application de la transformation $\mathbf{R}$, le hamiltonien devient $\mathcal{H} \to \mathbf{R}\mathcal{H} = \mathcal{H}'$. Ce nouvel hamiltonien n'a aucune raison de s'écrire sous la forme (35). Il aura la forme générale suivante :

$$\mathcal{H}' = -K_1 \sum_{<i,j>} s_i s_j - K_2 \sum_{<<i,j>>} s_i s_j - \ldots \tag{36}$$

où les sommes portent sur les proches voisins, les deuxièmes proches voisins,..., les interactions qui mettent en jeu plusieurs spins, *etc.*. Les coefficients K_1, K_2, K_3,... sont

appelées *constantes de couplage*. Nous les noterons collectivement par le symbole $\vec{\mu}$. C'est un vecteur de composantes K_1, K_2,.... L'extrémité de ce vecteur représente aussi un point. Par conséquent, dans ce qui suit, $\vec{\mu}$ désignera indifféremment le vecteur ou le point associé à l'extrémité de ce dernier. De même, on peut définir un vecteur $\vec{\Gamma}$ de composantes $\sum_{<i,j>} s_i s_j$, $\sum_{<<i,j>>} s_i s_j$,.... Ceci permet d'écrire (36) comme :

$$\mathcal{H}' = \vec{\mu}\,\vec{\Gamma} \tag{37}$$

L'ensemble des $\vec{\mu}$ définit ce que l'on dénomme un *espace de paramètres*. Une valeur particulière de $\vec{\mu}$ correspond donc à un point dans cet espace de paramètres et décrit un système physique particulier caractérisé par une température T donnée. L'opérateur $\mathbf{R}$ est une transformation qui agit dans l'espace des paramètres et transforme un point $\vec{\mu} = \{K_1, K_2, \ldots\}$ en un point $\vec{\mu}' = \mathbf{R}\vec{\mu} = \{K_1', K_2', \ldots\}$. Pour l'état initial, on a bien entendu $K_1 = \mathcal{J}$. Il est important de noter que, même si l'on part d'un hamiltonien très simple, les transformations $\mathbf{R}$ vont conduire à des hamiltoniens de structure très complexe qui contiennent des termes mettant en jeu le couplage de plusieurs spins sur tous les voisins possibles. L'espace des paramètres est, pour un système infini, de dimension infinie.

Maintenant que nous avons introduit l'espace des paramètres, nous allons définir un certain nombre de structures intéressantes dans cet espace. Pour cela, partons du modèle de Ising bidimensionnel à une température T ($K_1 \neq 0$ et $K_2 = K_3 = K_4 = \ldots = 0$). Si nous faisons varier la température du système $K_1 = \mathcal{J}/kT$ varie et le point représentatif $\vec{\mu}$ de l'espace des paramètres décrit une ligne appelée *ligne physique*. Pour une certaine valeur de K_1, le système devient critique et présente une transition de phase du second ordre. Dans ce cas, la longueur de corrélation est infinie.

Plaçons-nous à présent au point critique et appliquons au système une transformation du groupe de renormalisation. La nouvelle longueur de corrélation, $\xi' = \xi/b$, est encore infinie puisque nous sommes au point critique. En appliquant à nouveau cette transformation le système restera critique. Le lieu des points où les systèmes sont critiques ($\xi = \infty$) est une surface $\mathcal{S}_\infty$ que l'on appelle *surface critique*. Tout point de $\mathcal{S}_\infty$ est transformé, par une transformation du groupe de renormalisation, en un point de $\mathcal{S}_\infty$.

Si l'on part d'un point de l'espace des paramètres qui n'est pas sur la surface critique $\mathcal{S}_\infty$, ce dernier s'éloigne progressivement de $\mathcal{S}_\infty$ par application répétée de la transformation du groupe de renormalisation. C'est ce phénomène que nous avons décrit qualitativement dans la section 10.8.

Nous avons dit à cette occasion que si $T > T_c$ la température du système augmente au fur et à mesure que l'on applique $\mathbf{R}$. Pour $T < T_c$, elle diminue au contraire. C'est une manière commode de se représenter les choses mais, pour être plus précis, il est clair que le système étudié reste toujours à la même température et $\mathbf{R}$ est une transformation abstraite. Ce qui se passe en réalité, c'est que le système créé par application de $\mathbf{R}$ a des constantes de couplage différentes de celles du système initial. Le comportement à longue distance du nouveau système est équivalent à celui que l'on observerait pour le système initial à une température différente.

La trajectoire décrite par le point représentatif $\vec{\mu}$ s'appelle le *flot de renormalisation*. Compte tenu de l'effet des transformations sur le système, qui intègre sur les fluctuations à courte distance, on peut dire que tous les points situés sur le flot de renormalisation ont un comportement similaire à longue distance.

Si maintenant on part d'un point situé sur la surface critique, il converge, par application de la transformation de renormalisation $\mathbf{R}$, vers un *point fixe* $\vec{\mu}^*$. Mathématiquement, un point fixe est défini par la relation :

$$\mathbf{R}\vec{\mu}^* = \vec{\mu}^* \tag{38}$$

Notons que sur $\mathcal{S}_\infty$ il peut y avoir plusieurs points fixes. Ceux-ci se comportent comme des attracteurs pour un domaine dans lequel tout point $\vec{\mu}$ converge vers $\vec{\mu}^*$ après application répétée de $\mathbf{R}$.

Signalons enfin, que pour le modèle d'Ising bidimensionnel que nous décrivons, il existe deux points fixes triviaux : ceux correspondants à $T = 0$ et $T = \infty$. Ils attirent tous les points de l'espace des paramètres qui ne se trouvent pas sur la surface critique $\mathcal{S}_\infty$. Pour ces points fixes triviaux, la longueur de corrélation est nulle.

11.2.2 Universalité et exposants critiques

Nous allons maintenant aborder de façon plus précise le comportement du système au voisinage d'un point fixe $\vec{\mu}^*$. Ceci va nous permettre de préciser les notions d'universalité et d'exposants critiques que nous avons évoquées plus haut. La lecture de cette section nécessite quelques notions d'algèbre linéaire[1].

Considérons un point fixe non trivial $\vec{\mu}^*$ dans l'espace des paramètres. Il satisfait à la relation (38). Partant d'un point $\vec{\mu}$ appartenant au domaine d'attraction de $\vec{\mu}^*$, donc situé sur $\mathcal{S}_\infty$, on atteint $\vec{\mu}^*$ par applications répétées de la transformation $\mathbf{R}$. Au bout de N transformations, on atteindra le point critique : $\mathbf{R}^N\vec{\mu} = \vec{\mu}^*$. Considérons deux étapes successives où $\vec{\mu}$ est transformé en $\vec{\mu}' = \mathbf{R}\vec{\mu}$. Nous supposerons $\vec{\mu}$ suffisamment proche du point critique puisque c'est au voisinage de $\vec{\mu}^*$ que nous allons étudier le comportement du système. L'idée est de développer $\vec{\mu}$ et $\vec{\mu}'$ au voisinage de $\vec{\mu}^*$ en se restreignant au premier ordre. C'est ce que l'on appelle *linéariser* le problème.

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}^* + \delta\vec{\mu} \quad \text{et} \quad \vec{\mu}' = \vec{\mu}^* + \delta\vec{\mu}' \tag{39}$$

Les points $\vec{\mu}$ et $\vec{\mu}'$ étant très proches, on peut faire un développement de Taylor de l'opérateur $\mathbf{R}$ au voisinage du point critique $\vec{\mu}^*$ et se limiter au premier ordre. Ce terme est alors une matrice $\mathbf{A}$ dont les coefficients sont constants puisque évalués au point critique $\vec{\mu}^*$. Donc :

$$\delta\vec{\mu}' = \mathbf{A}(\vec{\mu}^*)\,\delta\vec{\mu} \tag{40}$$

Les valeurs propres λ_i de la matrice $\mathbf{A}$ et les vecteurs propres associés $\mathbf{v}_i$ vont permettre de déterminer les propriétés du hamiltonien au point critique. En effet, les valeurs

1. Voir, par exemple, le chapitre 2 de l'ouvrage de *Physique Quantique*, mêmes auteurs, même éditeur.

propres dépendent du facteur d'échelle b de la transformation du groupe de renormalisation ($\lambda = \lambda(b)$). Si nous considérons deux transformations du groupe de renormalisation, respectivement caractérisées par un facteur d'échelle b_1 et b_2, que nous appliquons successivement au système, nous devons avoir :

$$\lambda_i(b_1)\,\lambda_i(b_2) = \lambda_i(b_1 b_2) \tag{41}$$

Pour satisfaire à cette relation, les valeurs propres doivent être de la forme :

$$\lambda_i(b) = b^{y_i} \tag{42}$$

où les y_i sont indépendants du facteur d'échelle b. Les quantités y_i sont les *exposants critiques*

dont nous avons parlé dans la section 10.9.

Nous allons à présent examiner la nature du flot, *i.e.* la courbe décrite par le point représentatif dans l'espace des paramètres, au voisinage d'un point critique. L'idée est de décomposer la différence entre les vecteurs $\vec{\mu}$ et $\vec{\mu}^*$, dont les extrémités sont très voisines, sur la base constituée par les vecteurs propres $\mathbf{v}_i$ de l'opérateur $\mathbf{A}(\vec{\mu}^*)$ défini plus haut :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}^* + \sum_i g_i \mathbf{v}_i \tag{43}$$

Les composantes g_i sont appelées *champs* (ou *variables*) d'*échelles*. Ce sont précisément les paramètres macroscopiques tels que t, **B**, *etc.*. Pour le point $\vec{\mu}'$, transformé de $\vec{\mu}$ par **R**, nous pouvons écrire :

$$\vec{\mu}' = \vec{\mu}^* + \sum_i b^{y_i} g_i \mathbf{v}_i = \vec{\mu}^* + \sum_i g_i' \mathbf{v}_i \tag{44}$$

puisque, par définition des vecteurs et des valeurs propres :

$$\mathbf{R}\mathbf{v}_i = \lambda_i(b)\mathbf{v}_i = b^{y_i}\mathbf{v}_i \tag{45}$$

on déduit que :

$$g_i' = b^{y_i} g_i \tag{46}$$

À partir d'un point proche de $\vec{\mu}^*$, le flot décrit par le système dans l'espace des paramètres est déterminé par l'équation (46). On distingue 3 situations :

- Si l'exposant critique y_i est positif, la variable d'échelle g_i augmente lors de l'itération du processus de renormalisation et le système s'éloigne du point fixe $\vec{\mu}^*$. On ne peut bien évidemment pas prédire l'évolution quantitative du flot car la linéarisation (39) n'est plus une bonne approximation après quelques itérations. Lorsque $y_i > 0$, la variable d'échelle est dite *essentielle*.
- Si y_i est négatif, la variable d'échelle décroît par application répétée de la transformation de renormalisation et le point représentatif du système converge vers le point fixe $\vec{\mu}^*$. La variable d'échelle est dite *inessentielle*.
- Enfin, lorsque $y_i = 0$, la variable d'échelle reste constante à l'échelle linéaire et il faut aller à l'ordre supérieur pour prédire le comportement du système. Dans ce cas, on dit que la variable d'échelle est *marginale*.

Cette étude montre que la stabilité vis à vis d'un point fixe dépend de la nature des valeurs propres λ_i.

11.2.3 Lois d'échelle et exposants critiques

Nous allons considérer un système, caractérisé par son hamiltonien $\mathcal{H}$, auquel on applique la transformation de renormalisation $\mathbf{R}$. Le hamiltonien devient alors $\mathcal{H}'$ et le point représentatif dans l'espace des paramètres passe de $\vec{\mu}$ à $\vec{\mu}'$. Nous allons nous intéresser à ce que l'on appelle la partie singulière de l'énergie libre par particule $\tilde{\mathsf{f}}_s$. Par partie singulière on entend celle qui correspond au hamiltonien dans lequel on a ignoré un éventuel terme constant. La transformation $\mathbf{R}$ conduit à la relation suivante :

$$\tilde{\mathsf{f}}_s(\vec{\mu}) = b^{-d}\,\tilde{\mathsf{f}}_s(\vec{\mu}') \tag{47}$$

Au voisinage du point critique $\vec{\mu}'$, on peut exprimer cette relation en terme des variables linéaires d'échelle g_i et g_i' qui sont reliées par :

$$\tilde{\mathsf{f}}_s(g_1, g_2, \ldots) \sim b^{-d}\,\tilde{\mathsf{f}}_s(b^{y^1} g_1, b^{y^2} g_2, b^{y^3} g_3, \ldots) \tag{48}$$

Le signe $\sim$ signifie que le premier membre et le second membre ont le même comportement asymptotique.

> ***Remarque.*** La transformation de renormalisation a pour effet d'intégrer sur les courtes longueurs d'ondes du système. Ceci conduit, en général, à l'apparition d'un facteur constant dans le hamiltonien transformé. Ce terme n'a aucune influence sur la longueur de corrélation car il s'élimine naturellement. Ce n'est pas le cas pour l'énergie libre par particule. Néanmoins, on peut montrer que sa prise en compte ne change pas les conclusions en ce qui concerne les exposants critiques. C'est la raison pour laquelle on définit une énergie libre singulière $\tilde{\mathsf{f}}_s$ qui ne tient pas compte de ce terme. Physiquement, cela revient à dire qu'on ne prend en compte, dans l'énergie libre, que de la contribution associée aux longueurs d'onde supérieures à la longueur de corrélation.

Prenons le cas du ferromagnétisme pour illustrer la suite. Les deux paramètres importants dans ce problème sont : la température réduite t, définie par $\mathsf{t} = (T - T_c)/T_c$, et le champ magnétique réduit $\mathcal{B} = B/kT$. Par conséquent, $g_1 = \mathsf{t}$ et $g_2 = \mathcal{B}$. Les autres termes sont pris nuls. On a donc :

$$\tilde{\mathsf{f}}_s(\mathsf{t}, \mathcal{B}) \sim b^{-d}\,\tilde{\mathsf{f}}_s(b^{y_1}\mathsf{t}, b^{y_2}\mathcal{B}) \tag{49}$$

Posons $\tilde{\mathsf{f}}_{tt}(\mathsf{t}, \mathcal{B}) = \left(\dfrac{\partial^2 \tilde{\mathsf{f}}_s}{\partial \mathsf{t}^2}\right)_{\mathcal{B}}$. Calculons la capacité calorifique pour $\mathcal{B} = 0$. Celle-ci est proportionnelle à la dérivée seconde de l'énergie libre par particule :

$$C_{\mathcal{B}} \sim \tilde{\mathsf{f}}_{tt}(\mathsf{t}, 0) \sim b^{-d+2y_1}\,\tilde{\mathsf{f}}_{tt}(b^{y_1}\mathsf{t}, 0) \tag{50}$$

La quantité $\tilde{\mathsf{f}}_{tt}(b^{y_1}\mathsf{t}, 0)$ dépend de la température mais le paramètre de renormalisation, b, est laissé à notre libre choix. Nous allons le prendre tel que $b^{y_1}|\mathsf{t}| = 1$. Dans ce cas $\tilde{\mathsf{f}}_{tt}(b^{y_1}\mathsf{t}, 0) = \tilde{\mathsf{f}}_{tt}(\pm 1, 0)$. Le préfacteur de l'équation (50) devient alors égal à $|\mathsf{t}|^{(d-2y_1)/y_1}$

et c'est lui qui donne l'évolution en fonction de la température de $C_{\mathcal{B}}$ au voisinage du point critique :

$$C_{\mathcal{B}} \sim |\mathsf{t}|^{(d-2y_1)/y_1}\,\tilde{\mathsf{f}}_{tt}(\pm 1, 0) \tag{51}$$

Dans la section 10.9, nous avons introduit l'exposant critique α comme $C_{\mathcal{B}} \sim |\mathsf{t}|^{-\alpha}$. En identifiant avec l'expression ci-dessus, on obtient :

$$\alpha = 2 - \frac{d}{y_1} \tag{52}$$

Nous venons de calculer un exposant critique et nous voyons comment il est relié à la dimension de l'espace d. En procédant de la même manière pour les autres exposants critiques définis dans la section 10.9, on obtient :

$$\beta^* = \frac{d - y_2}{y_1} \qquad \gamma = \frac{2y_2 - d}{y_1} \qquad \text{et} \qquad \delta = \frac{y_2}{(d - y_2)} \tag{53}$$

Ces quatre exposants critiques, exprimés en fonction de y_1 et y_2, ne sont pas indépendants. En utilisant leur définition, on trouve les relations :

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \qquad \text{et} \qquad \gamma = \beta(\delta - 1) \tag{54}$$

Ces relations sont des égalités alors qu'un calcul thermodynamique ne donne que des inégalités. De plus, la méthode du groupe de renormalisation montre que les exposants décrivant le comportement d'une quantité thermodynamique sont les mêmes que l'on aborde le point critique de dessus ou du dessous. En effet, le comportement au voisinage du point critique ne dépend pas du signe de t.

11.2.4 Validité de l'approche de champ moyen

Après avoir donné quelques notions sur la méthode du groupe de renormalisation, nous allons revenir sur l'approche de champ moyen pour en discuter la limite de validité. Les théories de champ moyen supposent que les fluctuations sont faibles. Ce n'est certainement pas le cas au voisinage du point critique. Ceci se traduit par le fait que, pour beaucoup de systèmes réels, l'approche de champ moyen ne permet pas de reproduire la valeur des exposants critiques. L'approximation de champ moyen n'est valable que lorsque les fluctuations sont négligeables. Néanmoins, on observe que les exposants critiques sont bien reproduits lorsque la dimension de l'espace décrivant le système est grande et, pour $d > 4$, on obtient des résultats corrects. En première approximation, on peut comprendre ceci en remarquant qu'il est moins grave de négliger les fluctuations lorsque le nombre de voisins augmente, ce qui est le cas lorsque la dimensionalité du système augmente. La théorie de champ moyen devient correcte dans la limite $d \to \infty$ mais, comme nous l'avons dit, les exposants critiques calculés sont bons dès que $d > 4$. Le gros intérêt de l'approximation de champ moyen est sa simplicité comparée à d'autres approches. Elle donne une première idée des phénomènes et constitue un excellent point de départ pour des descriptions plus sophistiquées. De plus, elle permet de bien contrôler les paramètres physiques et de voir leur influence. Toutes ces raisons font que c'est une approche très utilisée dans l'étude des transitions de phase.

11.3 LA PERCOLATION

Nous allons terminer ce chapitre en disant quelques mots sur le concept de percolation. Ce dernier peut être utilisé dans le cadre des études relatives aux transitions de phase mais son champ d'application peut aller au delà et concerner des problèmes aussi divers que la propagation des épidémies ou celle des feux de forêt. Dans ces deux derniers exemples, il est clair que la notion d'équilibre statistique, telle que nous l'avons définie tout au long de cet ouvrage, ne joue aucun rôle.

Le concept de percolation a été proposé en 1956 par le mathématicien Hammersley comme description statistique de systèmes contenant un grand nombre d'objets qui ont entre eux une relation à courte distance. La question qui se pose est de savoir si, dans certaines conditions, il existe aussi une relation à grande distance.

Pour illustrer ces idées sur un exemple concret, nous allons considérer une très grande boîte cubique dont les parois sont isolantes à l'exception de deux parties métalliques (électrodes) situées sur des parois opposées. Le rôle de ces parties métalliques sera d'injecter ou de recueillir un courant électrique. Nous allons remplir cette boîte de petites billes sphériques. Celles-ci peuvent être de deux types : certaines sont en cuivre, donc conductrices de l'électricité, les autres sont en plastique isolant. Soit p la proportion de billes conductrices. C'est le rapport entre le nombre de billes conductrices et le nombre total de billes. La quantité p varie donc de 0, lorsque toutes les billes sont isolantes, à 1, lorsqu'elles sont toutes conductrices. Nous allons maintenant, en fonction de p, mesurer, à l'aide d'un ohmètre, si le courant passe entre les deux électrodes qui sont situées sur des faces opposées.

Considérons d'abord les deux situations extrêmes $p = 0$ et $p = 1$. Pour $p = 0$, il n'y a que des sphères isolantes. Le courant ne passera donc pas. Pour $p = 1$, il n'y a, au contraire, que des sphères conductrices. Par conséquent, le courant passe et l'on observe une déviation sur notre ohmètre. En faisant varier p de 0 à 1, on doit donc avoir une transition de l'état isolant vers l'état conducteur. Si l'on réalise l'expérience, on observe que cette transition est très brutale et qu'elle se produit pour une valeur $p = p_c$. Cette dernière est appelée le *seuil de percolation* de la transition et le phénomène observé est une *transition de percolation*.

Pour comprendre cette expérience, nous allons définir la notion d'amas ou d'agrégat. Un amas ou agrégat est un ensemble de billes conductrices tel que chaque bille de cet ensemble est en contact avec au moins une autre bille conductrice de l'ensemble. On pourrait définir, de la même manière, les amas ou agrégats isolants constitués de billes isolantes en contact.

Pour une valeur $0 < p < 1$, il existe donc des amas de différentes tailles n. La quantité n représente le nombre de billes conductrices contenues dans l'amas. Celui-ci peut, bien sûr, ne pas être connexe et contenir, à l'intérieur, d'autres amas, conducteurs ou non. Pour une configuration donnée du système caractérisée par la valeur p, nous désignerons par $n_{\max}$ l'amas le plus gros. Si l'on étudie l'évolution de $n_{\max}$ en fonction de p, on observe qu'il croît fortement pour $p = p_c$, *i.e.* au seuil de percolation. Pour un système infini, $n_{\max}$

devient en fait infini et l'on dit que l'on a un amas de percolation. La valeur p_c sépare donc le domaine de variation de p en deux parties : pour $p < p_c$, on a un système isolant et pour $p > p_c$, il devient conducteur. Au seuil de percolation, on est passé d'un ordre à courte distance à un ordre à grande distance : la longueur de corrélation est passée d'une valeur finie à une valeur « infinie », *i.e.* s'étendant sur tout le système dans notre exemple concret.

L'étude de quantités physiques au voisinage de p_c est d'un grand intérêt car elles varient comme $(p - p_c)^\alpha$, *i.e.* qu'elles suivent des lois de puissances. La quantité α est un exposant critique qui dépend de la quantité physique concernée. L'ensemble de ces exposants critiques caractérisent la transition de percolation au même titre que les exposants critiques introduits dans la section 10.9.

Dans une approche de percolation, on se donne un ensemble d'objets et une relation à courte distance entre ces objets. On peut distinguer deux types de percolation sur réseau : celle de sites et celle de liens. Pour en comprendre le mécanisme, considérons un réseau, cubique par exemple, possédant N sites. On suppose N très grand et on s'intéressera à la limite $N \to \infty$.

Dans la *percolation de sites*, on met N_1 particules au nœuds du réseau avec, bien sûr, au plus une particule sur chaque site. La probabilité d'occuper un site est donc $p = N_1/N$. Un agrégat est défini comme un ensemble de particules qui ont au moins un voisin. Soit A_{Max} la taille du plus gros amas. En faisant varier p de 0 à 1, on observe une transition de percolation pour $p = p_c$. Dans le cas d'un système infini ($N \to \infty$), on observe que pour $p < p_c$, A_{Max} est fini alors qu'il devient infini au dessus de p_c qui correspond au point de la transition de percolation. Pour un système fini, la transition observée est plus douce. Elle l'est d'autant plus que le système contient moins de particules.

Dans la *percolation de liens*, on suppose qu'il y a une particule sur chaque site. Chacune d'entre elles (sauf celles qui sont en surface) a 4 voisins et donc 4 liaisons possibles. Soit q la probabilité pour qu'une liaison existe. Avec cette hypothèse, certaines liaisons existeront, d'autres pas. Au total la proportion de liaisons existantes sera égale à q. Un amas est défini comme un ensemble de particules tel que chacune d'entre elles est liée à au moins une autre particule de cet ensemble. On peut, pour l'ensemble du réseau, définir le plus gros amas dont la taille est A_{Max}. Comme pour la percolation de sites, on constate qu'il y a une transition de percolation au voisinage de $q = q_c$.

Le seuil de percolation dépend de la dimensionalité du réseau (1, 2, 3,...) et du type de percolation (sites ou de liens). Ceci est illustré dans le tableau ci-dessous qui donne quelques valeurs des paramètres p_c et q_c pour des réseaux « cubiques » de dimensionalité d différentes (pour $d = 2$, c'est un carré, $d = 3$, un cube, *etc.*).

Dimension d	Sites (p_c)	Liens (q_c)
2	0,593	0,500
3	0,311	0,249
4	0,197	0,160
5	0,141	0,118

Le seuil de percolation dépend également de la nature du réseau. Ceci est illustré dans le tableau ci-dessous dans lequel nous indiquons les seuils de percolation de sites et de liens pour des réseaux bidimensionnels carrés, triangulaires (ensemble de triangles jointifs, chaque particule a trois voisins) et hexagonaux (hexagones jointifs).

Réseau	Sites (p_c)	Liens (q_c)
Carré	0,593	0,500
Triangulaire	0,500	0,347
Hexagonal	0,696	0,653

Les approches de percolation permettent de distinguer deux comportements pour le système étudié :

- l'un dominé par des effets à courte portée. C'est ce qui se passe lorsque l'on est en dessous du seuil de percolation, *i.e.* lorsque l'amas le plus gros est fini (pour un système infini).
- l'autre dominé par des effets à grande distance, lorsque l'amas de percolation est infini (pour un système infini).

Pour un système fini, *i.e.* contenant un nombre fini de particules, l'amas de percolation n'est bien entendu pas infini mais s'étend dans toute la région accessible au système : il s'établit un ordre à grande distance. La transition de percolation est moins abrupte que pour un système infini et elle l'est de moins en moins au fur et à mesure que le nombre de particules du système diminue.

Un grand nombre de phénomènes peuvent être décrits par des approches de percolation. Citons en quelques uns pour illustration.

- La fabrication du café dans un percolateur est, comme sa désignation l'indique, typiquement un problème de percolation. Il s'agit pour l'eau de traverser une épaisseur de café qui a été au préalable tassé. L'amas est alors défini comme la taille du chemin suivi par l'eau. Si l'on est en dessous du seuil de percolation, *i.e.* si le café est très comprimé, l'eau ne peut pas passer au travers du café et le chemin le plus long est petit devant l'épaisseur à traverser. Rien ne sort du percolateur et l'on n'a pas de café. Si l'on est au dessus du seuil de percolation, le chemin suivi par l'eau s'étend sur toute l'épaisseur du café et elle peut passer au travers : on obtient donc un café. La qualité de ce dernier dépendra de la facilité avec laquelle l'eau passe au travers du café. Si c'est trop facile, le café sera dilué et pas très bon. Pour qu'il soit le plus concentré possible, il faut se trouver au voisinage du seuil de percolation, *i.e.* juste avant que l'eau ne puisse plus passer.

- Dans une transition sol-gel, on passe d'une solution, qui est un liquide aux propriétés tout à fait classiques, à un gel, qui est une gelée qui résiste si on la soumet à une traction. L'exemple le plus courant d'une telle transition est la transformation d'un œuf cru en œuf dur. On l'observe également lorsque l'on utilise de la gélatine en cuisine ou si l'on réalise une réaction de polymérisation. Dans ce dernier cas, on part d'une solution de monomère, ou d'un mélange de monomères, et l'on obtient une macromolécule géante qui occupe pratiquement tout le récipient. Dans une transition sol-gel, les propriétés

mécaniques du système changent brusquement au seuil de percolation. Ainsi, quand on approche le seuil de transition du côté sol, la viscosité du milieu augmente et devient infinie au seuil de percolation.

• Une autre application de l'approche de percolation concerne la propagation des feux de forêts. On peut modéliser une forêt par un réseau carré sur lequel on met des arbres aux nœuds du réseau. On se donne ensuite une loi de propagation du feu d'un arbre à un autre. Celle-ci dépend du vent, de l'espacement du réseau, *etc.*. Un amas est alors défini comme le nombre d'arbres voisins qui brûlent. Selon la proportion p du réseau occupé, on sera au dessous ou au dessus du seuil de percolation p_c. Si l'on est au dessous, cela signifie que le feu ne se propagera pas dans la forêt. Si l'on est au dessus de p_c, toute la forêt sera détruite par le feu.

Les idées concernant la percolation peuvent s'appliquer aux transitions de phase plus classiques que nous avons décrites tout au long de ce chapitre. Néanmoins, la percolation est une approche purement géométrique et ne décrira donc qu'un aspect partiel du problème. Elle permet néanmoins de comprendre ce qui se passe dans de nombreux phénomènes critiques.

EXERCICES

1. L'équation de van de Waals

Calculer l'énergie moyenne, la capacité calorifique à volume constant, l'entropie et le potentiel chimique d'un gaz obéissant à l'équation de van der Waals. Comparer les expressions obtenues à celles d'un gaz parfait.

2. Le champ moléculaire

Nous allons considérer un réseau possédant N sites placé dans un champ d'induction magnétique **B** dirigé selon un axe z. Une particule est placée en chacun des nœuds du réseau. Elle possède un moment magnétique $\vec{\mu}$ qui ne peut avoir, selon l'axe z, que 2 projections $\pm\mu$. Ce moment magnétique résulte du spin de la particule qui vaut $s\hbar = \frac{1}{2}\hbar$. On associe à chaque projection du moment magnétique d'une particule, située sur le site i, une variable σ_i qui vaut +1 lorsque la projection de $\vec{\mu}$ est $+\mu$ et -1 dans le cas contraire. L'énergie totale du système, qui est essentiellement sous forme potentielle, est donnée par le modèle de Ising (*cf.* équations (1,2) du chapitre 10) :

$$E = -\mu B \sum_i \sigma_i - J \sum_{<ij>} \sigma_i \sigma_j$$

où J est une constante. Soit N_+ le nombre de sites tels que $\sigma_i = +1$ et N_- ceux pour lesquels $\sigma_i = -1$. On a $N_+ + N_- = N$. On désignera par q le nombre de proches voisins d'un site donné.

1- Quelle est la valeur de q pour un réseau linéaire, triangulaire, carré, hexagonal et cubique ?

2- On définit le paramètre d'ordre à longue distance par la relation suivante : $L = (N_+ - N_-)/N$. Exprimer L en fonction de σ_i. Donner l'expression de N_+, N_- et de la magnétisation $M = (N_+ - N_-)\mu$ en fonction de L.

3- L'approximation de champ moyen, connue aussi sous le nom de *théorie du champ moléculaire* dans le cas d'un matériau ferromagnétique, consiste à remplacer l'interaction sur un site donné due aux proches voisins par une interaction moyenne qui est la même en tout site du réseau :

$$-J\sum_{<ij>}\sigma_i\sigma_j \longrightarrow -J\left(\frac{1}{2}q <\sigma>\right)\sum_i \sigma_i$$

où le facteur $\frac{1}{2}$ est introduit pour éviter un double comptage des particules (il disparaît si l'on ne considère qu'un seul site). Calculer, dans cette approximation, l'énergie moyenne en fonction de $<L>$ que l'on définira.

4- Le réseau est en équilibre thermique à la température T. Calculer, *pour un site donné*, la différence d'énergie entre les configurations $-\mu$ et $+\mu$. En déduire le rapport $\dfrac{<N_->}{<N_+>}$. Tout se passe comme si l'approximation de champ moyen se traduisait par l'apparition d'un nouveau champ magnétique, B', appelé champ moléculaire. En donner son expression.

5- En remplaçant N_+ et N_- par leur expression en fonction de L, montrer que :

$$\frac{qJ <L> +\mu B}{kT} = \frac{1}{2}\,\mathrm{Log}\,\left(\frac{1+ <L>}{1- <L>}\right) = \tanh^{-1} <L>$$

6- On s'intéresse maintenant à la magnétisation spontanée ($B = 0$). Dans ce cas :

$$<L(B=0)>=<L_0>= \tanh\frac{qJ <L_0>}{kT}$$

où $<L_0>$ est la quantité que l'on veut déterminer. Expliquer comment l'on peut résoudre graphiquement cette équation. Déterminer la température critique T_c. De quoi dépend-t-elle ?

3. 1- Montrer que le développement de l'équation de van der Waals réduite (22) autour de $T = t_c$ et $P = P_c$ peut s'écrire :

$$\mathsf{p} = 1 + 4\varepsilon - 6\varepsilon\theta - \frac{3}{2}\theta^3$$

où $\varepsilon = (T - T_c)/T_c = \mathsf{t} - 1$ et $\theta = (V - V_c)/V_c = \mathsf{v} - 1$. Au dessous de T_c, la quantité θ peut représenter le paramètre d'ordre de la transition de phase.

2- Calculer l'évolution de la compressibilité isotherme $K_T = -\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ au voisinage du point critique.

3- Comment s'exprime la condition relative à la construction de Maxwell ? La donner explicitement en tenant compte du fait que ε est très petit (voisinage du point critique). Montrer que la solution correspond à $\theta_g = -\theta_l$.

4- Comment varie θ au voisinage du point critique ?

4. Au voisinage du point critique, la longueur de corrélation ξ est le paramètre le plus important. Nous allons considérer un système de dimensionalité spatiale d que l'on peut décrire par le potentiel thermodynamique F (cela peut être l'énergie libre ou un autre potentiel selon les variables macroscopiques choisies). Soit $\mathsf{t} = (T - T_c)/T_c$ et h les variables macroscopiques du système. Par exemple, h peut être proportionnel au champ d'induction magnétique dans le cas d'un matériau ferromagnétique ou à $P - P_c$ dans le cas d'un fluide. Nous supposerons que les exposants critiques sont les mêmes, que la limite soit obtenue pour $\mathsf{t} \to 0^+$ ou pour $\mathsf{t} \to 0^-$.

Considérons un sous-système de taille L. L'idée est de développer F en puissances de $\left(\frac{L}{\xi}\right)^d$:

$$F = F_0 + a_1 \left(\frac{L}{\xi}\right)^d + a_2 \left(\frac{L}{\xi}\right)^{2d} + \dots$$

et de se limiter à l'ordre le plus bas. La partie singulière par unité de volume de F est définie comme celle dans laquelle on a enlevé le terme constant F_0 :

$$\mathsf{f}_s = \frac{F - F_0}{L^3} \sim \xi^{-d}$$

Nous définirons les exposants critiques ν et y par :

$$\xi \sim |\mathsf{t}|^{-\nu} \text{ pour } h = 0 \quad \text{et} \quad \xi \sim |h|^{-y} \text{ pour } \mathsf{t} = 0$$

Dans la suite, nous utiliserons le fait que si une fonction $\phi(x)$ est une somme de termes en x^a, $a \neq 0$, alors $\dfrac{\partial \phi}{\partial x} \sim \phi x^{-1}$ et $\dfrac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \sim \phi x^{-2}$.

1- Comment varie la capacité calorifique à h constant ? Déterminer l'exposant critique α en fonction de d et ν.

2- Le paramètre d'ordre est défini comme $m \sim \dfrac{\partial \mathsf{f}_s}{\partial h}$. Déterminer l'exposant critique β^*.

3- Exprimer l'exposant critique δ, défini comme $h \sim m^\delta$, en fonction de d et y.

4- La susceptibilité isotherme est définie comme $\chi_T \sim \dfrac{\partial^2 \mathsf{f}_s}{h^2}$. Calculer l'exposant critique γ défini comme $\chi_T \sim |\mathsf{t}|^{-\gamma}$.

5- Avec les relations obtenues, vérifier les équations (54).

Chapitre 12

L'équation de Boltzmann

Nous nous sommes limités jusqu'ici à la description des *systèmes en équilibre*. Les méthodes théoriques que nous avons introduites sont applicables à des systèmes constitués d'un grand nombre de particules dont les paramètres macroscopiques ne dépendent pas du temps. Bien que l'on puisse les utiliser pour modéliser un grand nombre de situations physiques, nous savons, par expérience, qu'il existe aussi dans la nature beaucoup de *phénomènes hors d'équilibre* pour lesquels il faut aller au delà de l'approche précédente. L'objet des chapitres 12 et 13 est de donner quelques notions élémentaires de physique statistique hors d'équilibre. C'est un sujet complexe car il faut passer d'une approche statique à une approche dynamique dans laquelle le temps intervient explicitement. Ceci explique que la physique statistique des phénomènes hors d'équilibre n'a pas encore atteint le degré de sophistication de la physique statistique des systèmes à l'équilibre.

La notion de système hors d'équilibre fait toujours intervenir une interaction avec le milieu extérieur. Lorsque cette interaction cesse, le système évolue vers une situation d'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre s'appelle le *temps de relaxation* du système. On peut illustrer ceci par une casserole d'eau que l'on place sur la plaque chauffante d'une cuisinière. Lorsque le chauffage cesse, la température de l'eau diminue jusqu'à atteindre celle du milieu extérieur et il y a équilibre thermique.

Remarque. Un *phénomène stationnaire* est un cas particulier de situation hors d'équilibre dans laquelle les paramètres macroscopiques du système restent constant au cours du temps alors qu'il n'est pas en équilibre statistique. Cet état ne peut être obtenu que par une interaction avec l'extérieur. Citons, pour illustrer ceci, le cas d'un barreau métallique en contact, à ses deux extrémités, avec deux sources de chaleur de température T_1 et

$T_2 \neq T_1$. La température varie de manière continue le long du barreau de la valeur T_1 à la valeur T_2. En chaque point x, la température $T(x)$ est constante mais le barreau n'est pas en équilibre thermodynamique. Si l'on met, au début de l'expérience, le barreau au contact avec les sources de chaleur T_1 et T_2, la température au point x va aussi dépendre du temps t : $T = T(x, t)$. Toutefois, au bout d'un certain temps, on atteindra la situation stationnaire que nous venons de décrire et on aura $T = T(x)$. La température locale, *i.e.* en un point x, ne dépend pas du temps mais sa valeur dépend du milieu extérieur dans lequel se trouve le barreau.

Il existe deux types d'approches des phénomènes hors d'équilibre, l'une macroscopique (la thermodynamique des systèmes hors d'équilibre), l'autre microscopique (la physique statistique hors d'équilibre). Nous nous limiterons à quelques aspects de la seconde. Dans les chapitres traitant des phénomènes à l'équilibre, nous avons abondamment utilisé le gaz parfait comme champ d'application. Il s'agit d'un ensemble de molécules ou d'atomes sans interaction. Un gaz dilué en représente une bonne approximation. C'est pourquoi nous prendrons souvent ce cas pour illustrer les différentes notions que nous introduirons. C'est un ensemble de particules qui interagissent rarement deux à deux à partir duquel on peut développer des approximations qui permettent de comprendre une bonne partie des phénomènes hors d'équilibre. Ce chapitre sera en grande partie consacré à l'équation de Boltzmann qui constitue une excellente introduction aux équations cinétiques. Ces dernières font le lien entre les propriétés des particules (degrés de libertés individuels) et les grandeurs macroscopiques qui résultent souvent de mouvements collectifs.

12.1 DU MICROSCOPIQUE AU MACROSCOPIQUE

La description dynamique d'un système constitué d'un grand nombre de particules peut être faite selon deux voies que nous allons préciser ici. Le choix de l'une ou l'autre dépend des phénomènes physiques que l'on veut décrire, de la complexité du problème et de l'objectif que l'on se fixe.

Pour un système constitué de N particules, où N est souvent de l'ordre du nombre d'Avogadro, le nombre de degrés de libertés est énorme et il est illusoire autant qu'inutile de connaître le comportement de chaque degré de liberté. Par contre, l'expérience nous apprend qu'il émerge souvent d'un système aussi complexe des propriétés relativement simples et l'apparente complexité de la nature peut se traduire par une simplicité qui peut parfois paraître étonnante. Pour ne citer qu'un exemple, considérons le cas d'une mole de gaz parfait. Nous avons $\mathcal{N} = 6 \times 10^{23}$ particules qui ont des trajectoires dans tous les sens. De cet apparent désordre il ressort néanmoins une loi très simple : l'équation d'état des gaz parfaits $PV = RT$ qui relie la pression P, le volume V et la température T. Cette équation d'état est vérifiée expérimentalement et on peut l'utiliser comme telle. Il est aussi important de montrer que cette loi découle naturellement des mouvements apparemment désordonnés (dits individuels) des particules constituant le gaz.

Un système constitué d'un grand nombre de particules possède de nombreux degrés de liberté. La connaissance précise des propriétés de ceux-ci représente une somme d'informations qui va bien au-delà de ce que l'on peut traiter. De plus, la connaissance de celles-ci ne présente, la plupart du temps que peu, sinon pas, d'intérêt pratique. En effet, dans un système complexe, ce qui nous intéresse n'est pas l'évolution d'une particule donnée mais l'existence de *phénomènes collectifs*. Ces derniers résultent d'un comportement *cohérent* (ou *coopératif*) d'un ensemble de particules. Ainsi, lors de l'étude de systèmes à N particules, on cherche souvent à mettre en évidence des *phénomènes collectifs*. En effet, comme ils résultent du mouvement cohérent d'un grand nombre de particules, il conduisent à des effets macroscopiques mesurables. Ces phénomènes représentent donc une partie ordonnée de l'évolution apparemment désordonnée du système. À ces mouvements collectifs, on associe une ou des *variables collectives* que l'on dénomme *degrés de liberté collectifs*. Citons quelques exemples :

- Prenons le cas d'un gaz parfait enfermé dans un récipient. Les particules qui frappent les parois de manière désordonnée créent une pression P. C'est un effet collectif qui résulte des mouvements individuels des particules. La variable P est la quantité macroscopique associée.
- Une onde sonore peut se propager dans ce gaz. C'est ce qui permet aux sons de se transmettre. L'existence d'une onde sonore est un phénomène collectif résultant de vibrations du gaz.
- La supraconductivité ou le ferromagnétisme d'un matériau, dont nous avons parlé dans le chapitre 10, sont aussi des phénomènes collectifs.

L'approche la plus simple d'un phénomène collectif est d'essayer de le décrire au niveau macroscopique. Il s'agit de trouver les lois physiques auxquelles il obéit. La deuxième étape est de comprendre ces lois physiques à l'aide de principes plus fondamentaux comme les interactions entre les particules. Cette seconde approche, beaucoup plus complexe que la première, nécessite la plupart du temps des approximations.

Il résulte des remarques faites ci-dessus deux philosophies pour étudier les phénomènes hors d'équilibre :

- Dans la première, on considère toutes les particules constituant le système et on essaie de décrire leur évolution. C'est un problème à N corps que l'on ne sait pas résoudre exactement dans le cas général et pour lequel il est nécessaire de faire des approximations souvent drastiques. La plus simple est l'approche de champ moyen dans laquelle on suppose que chaque particule évolue dans le potentiel moyen créé par l'ensemble des autres particules. Nous avons déjà évoqué cette approximation plusieurs fois, notamment dans le chapitre consacré aux transitions de phase. Pour des particules identiques, ce type d'approximation permet de remplacer un problème à N corps par N problèmes à un corps. Les propriétés physiques du système sont alors contenues dans la fonction de *distribution à un corps*. On peut améliorer cette approche en tenant compte de manière simplifiée de certaines corrélations entre les particules, par exemple des collisions entre deux d'entre elles. C'est ce que nous ferons avec l'*équation de Boltzmann*. Ce type d'approche est très utile pour justifier des équations macroscopiques mais il est souvent très

difficile d'en extraire des phénomènes collectifs qui n'ont pas déjà été mis en évidence à l'échelle macroscopique.

- Dans la seconde, on s'intéresse plus particulièrement à un ou des phénomènes collectifs particuliers : diffusion, dérive, *etc.*. La première chose à faire est de trouver ou de définir l'ensemble des degrés de liberté collectifs associés. Ceux-ci ayant été définis, l'objectif est de trouver l'équation dynamique à laquelle ils obéissent.

Le principal objet de ce chapitre sera l'équation de Boltzmann. C'est une équation cinétique qui décrit raisonnablement bien l'évolution d'un gaz dilué. De manière générale, une *équation cinétique* est une équation *fermée* qui fait intervenir la distribution à un corps. Par fermée on entend que cette équation se suffit à elle même et qu'il n'est pas nécessaire de connaître d'autres distributions (à 2, 3, ... corps). Nous reviendrons sur ces points dans la section 12.13.

Dans le chapitre 13, nous étudierons plus précisément les *phénomènes de transport*. Il s'agit là de décrire le transport de particules dans un milieu hôte et ses conséquences. Pour cela on peut partir d'une équation cinétique mais on peut aussi approcher le problème de façon plus empirique. Dans la plupart des cas, il s'agit de décrire le système à l'aide d'un petit nombre de degrés de liberté collectifs ou de variables macroscopiques. Ceux-ci sont couplés à un grand nombre de degrés de liberté internes qui jouent souvent le rôle de thermostat. Citons comme exemple de phénomènes de transport, la diffusion des neutrons dans un réacteur nucléaire, celle d'une particule massive dans un milieu diffusant ou des photons dans l'atmosphère terrestre. Les phénomènes de transport sont relatifs à des particules (atomes, molécules, électrons, neutrons, *etc.*) ou à des variables collectives qui résultent du mouvement cohérent d'un grand nombre de particules.

12.2 COLLISIONS ET SECTION EFFICACE

Lorsque l'on étudie les collisions de deux particules, la section efficace est une notion très importante qu'il convient maintenant de définir. Il est nécessaire de bien assimiler ce concept car il intervient dans de nombreux domaines de la physique. Avant d'aborder ce point, nous allons définir quelques quantités utiles.

12.2.1 Libre parcours moyen

Considérons une particule d'un gaz dont la vitesse au temps $t = 0$ vaut $\mathbf{v}$. Soit $\mathsf{P}(t)$ la probabilité pour qu'il n'y ait pas de collision avec une autre particule entre 0 et t. On a bien entendu $\mathsf{P}(0) = 1$ et $\mathsf{P}(\infty) = 0$ puisqu'au bout d'un temps infini la particule aura certainement subi au moins une collision. Soit $\lambda\, dt$ la probabilité pour que la particule subisse une collision dans l'intervalle de temps dt. Cette quantité est proportionnelle à dt et la probabilité de collision tend vers zéro lorsque $dt \to 0$. La quantité λ est la probabilité par unité de temps pour que la particule subisse une collision. Nous supposerons que λ est constant et indépendant du temps. Ces hypothèses nous permettent de calculer $\mathsf{P}(t)$. En effet, pour qu'une particule ne subisse pas de collision entre 0 et $t + dt$, il faut

qu'elle n'en subisse pas entre 0 et t ni entre t et $t+dt$. Si $\lambda\, dt$ est la probabilité pour qu'il y ait une collision entre t et $t + dt$, la probabilité pour qu'il n'y en ait pas dans le même intervalle de temps est $1 - \lambda\, dt$ (*cf.* exercice 9 du chapitre 3). Par conséquent :

$$P(t + dt) = \mathsf{P}(t)(1 - \lambda\, dt) \tag{1}$$

La quantité dt étant infiniment petite, on peut écrire :

$$P(t + dt) = \mathsf{P}(t) + \frac{d\mathsf{P}(t)}{dt}dt \quad \Longrightarrow \quad \mathsf{P}(t) + \frac{d\mathsf{P}(t)}{dt}dt = \mathsf{P}(t) - \mathsf{P}(t)\lambda\, dt \tag{2}$$

Soit en simplifiant :

$$\frac{1}{\mathsf{P}(t)}\frac{d\mathsf{P}(t)}{dt} = -\lambda \tag{3}$$

La solution de cette équation différentielle du premier ordre est $Ce^{-\lambda t}$, où C est une constante que l'on détermine grâce à la condition initiale $P(0) = 1$. On obtient :

$$\mathsf{P}(t) = e^{-\lambda t} \tag{4}$$

Nous allons maintenant calculer la probabilité pour qu'une particule subisse une collision entre t et $t + dt$ sans en avoir subi entre 0 et t. Cette quantité est proportionnelle à dt et tend vers zéro lorsque $dt \to 0$. Appelons la $\mathcal{P}dt$. Par définition, c'est le produit de la probabilité $\mathsf{P}(t)$, pour que la particule ne subisse pas de collision entre 0 et t, par la probabilité $\lambda\, dt$ pour qu'une collision ait lieu entre t et $t + dt$:

$$\mathcal{P}(t)dt = e^{-\lambda t}\lambda\, dt \tag{5}$$

La quantité $\mathcal{P}(t) = \lambda e^{-\lambda t}$ est la probabilité par unité de temps pour que la particule subisse une collision entre t et $t + dt$ sans en avoir subi entre 0 et t.

Les distributions de probabilité introduites ci-dessus vont nous permettre de définir des quantités importantes lorsque l'on s'intéresse aux collisions entre les particules d'un gaz. Nous allons tout d'abord calculer le temps moyen $\bar{t}$ entre deux collisions successives. Celui-ci est défini comme la valeur moyenne de t prise avec la distribution de probabilité $\mathcal{P}(t)$. En effet, $\mathcal{P}(t)\, dt$ représente la probabilité pour qu'une particule, ayant subi une collision à $t = 0$, en subisse une autre entre t et $t + dt$. Donc :

$$\bar{t} = \int_0^\infty t\,\mathcal{P}(t)\, dt = \int_0^\infty \lambda\, t\, e^{-\lambda t}dt = \frac{1}{\lambda} \tag{6}$$

L'intégrale a été évaluée en utilisant la relation (29) de l'annexe A3.2.

La distance moyenne entre deux collisions s'appelle le *libre parcours moyen*. Il est défini par :

$$l = <v>\, \bar{t} \tag{7}$$

où $<v>$ est la vitesse moyenne des particules.

Pour un gaz, le libre parcours moyen dépend de la pression de celui-ci. Plus elle est grande, plus la probabilité de collision entre deux particules augmente et plus le libre parcours moyen diminue. Dans les cas usuels, le libre parcours moyen est plus petit que les dimensions du récipient qui contient le gaz. Pour fixer les idées, le libre parcours

moyen des molécules ou atomes d'un gaz dans les conditions normales de température et de pression varie de $\sim 0,1$ µm à 1 µm. Lorsque la pression diminue, le libre parcours moyen peut devenir de l'ordre de grandeur ou même plus grand que les dimensions du récipient. Ainsi, pour un gaz à une pression inférieure de 10^9 à 10^{10} fois la pression atmosphérique, le libre parcours moyen peut être de l'ordre du kilomètre. Cela signifie que la plupart des collisions se font contre les parois du récipient et non entre deux particules. Lorsque l'on est dans cette situation, on dit que l'on a un *gaz de Knudsen*. Certaines de ses propriétés sont différentes de celles des gaz habituels. Ainsi, la viscosité est à « 1 corps » alors qu'elle est à « 2 corps » pour un gaz usuel car elle résulte des collisions entre deux particules.

12.2.2 Section efficace

Considérons le jeu suivant dans lequel on envoie des fléchettes sur des personnages découpés dans une planche de bois de faible épaisseur. Si ceux-ci sont situés à une distance donnée, nous savons que plus leur taille est grande, plus nous aurons de chance de les toucher. Par contre, si les personnages sont placés sur la tranche, il sera très difficile de les atteindre. Ce simple exemple nous montre que la surface sous laquelle nous voyons les personnages est un paramètre important du problème. Plus celle-ci est grande, plus il nous sera facile de gagner au jeu. Cette surface est liée à la notion de section efficace que nous allons maintenant introduire.

Considérons pour cela un flux de particules arrivant sur un ensemble de particules au repos (*cf.* figure 1) que nous appellerons cible. Le flux Φ est un nombre de particules par unité de surface et par unité de temps. Dans l'exemple des fléchettes, c'est le nombre d'entre-elles que nous envoyons par unité de surface et de temps. Les particules cibles sont au nombre de N par unité de surface. Dans l'exemple des fléchettes c'est le nombre de personnages par m^2. Plaçons-nous derrière la cible et comptons le nombre de particules qui la traversent, par unité de surface et temps, sans avoir subi d'interaction. Ceci nous permet, par différence entre le flux incident et le flux sortant, de calculer le nombre n de particules qui ont eu une interaction. Dans le cas des fléchettes, cela revient à compter le nombre de fléchettes qui n'ont pas atteint un des personnages par unité de surface et de temps. Par définition, la *section efficace* d'interaction σ est définie par :

$$\boxed{n = \sigma N \Phi} \tag{8}$$

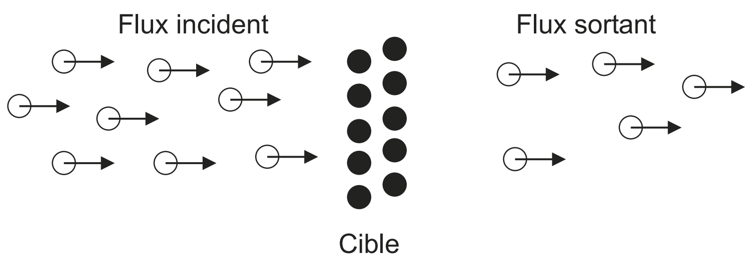


Figure 12.1

Elle est proportionnelle à Φ (plus on envoie de fléchettes, plus on a de chance de toucher un personnage) et à N (plus il y a de personnages, plus la probabilité d'en toucher un est grande). Voyons maintenant les dimensions de la section efficace σ. Le flux Φ a les dimensions $\mathsf{L}^{-2}\mathsf{T}^{-2}$, où L et T représentent, respectivement, une longueur et un temps. La dimension du nombre de particules par *unité de surface* N est L^{-2}. Le nombre de réactions par unité de surface et de temps, n, a les mêmes dimensions que Φ, soit $\mathsf{L}^{-2}\mathsf{T}^{-2}$. Ceci nous permet de calculer, à partir de (8), les dimensions de σ. On trouve $[\sigma] = \mathsf{L}^2$. Par conséquent, *la section efficace de réaction a la dimension d'une surface*.

Dans l'expression (8), nous avons considéré un flux par unité de surface et de temps. Dans ce cas, n était le nombre de particules ayant eu une interaction par unité de surface et de temps. Comme Φ et n ont la même dimension, on pourrait définir ces quantités autrement. Ainsi, Φ pourrait être le nombre de projectiles envoyés par unité de temps ; n serait alors le nombre de ces projectiles ayant interagi avec la cible par unité de temps. Il est intéressant d'appliquer cette interprétation au cas d'une particule incidente sur un ensemble de particules cibles disposées à raison d'une par unité de surface. Le rapport $n/\Phi = \sigma N$, qui est sans dimension, représente la probabilité d'interaction par unité de surface entre le projectile et la cible. Ceci nous permet de voir ainsi clairement que la notion de section efficace est fortement liée à celle de probabilité d'interaction. Pour des particules monocinétiques se déplaçant dans la même direction, la probabilité d'interaction par unité de temps est égale à $\sigma N <v>$. Ceci conduit alors à un libre parcours moyen égal à $1/\sigma N$.

En résumé, il est important de retenir qu'une section efficace à la dimension d'une surface. Plus elle est grande, plus la probabilité d'interaction est élevée.

Nous avons défini ici la section efficace d'interaction mais il peut y avoir plusieurs types d'interactions lors du bombardement d'une cible par un faisceau de particules. Ainsi, dans le cas d'une collision entre deux noyaux, on peut avoir de la diffusion élastique, inélastique, des échanges de nucléons, la fusion du projectile et de la cible, *etc.*. À chacun de ces processus est associé une section efficace σ_1, σ_2, σ_3, *etc.*. La section efficace totale d'interaction est alors la somme des sections efficaces de *tous* ces processus ($\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \ldots$).

Jusqu'ici, nous ne nous sommes pas intéressés à la direction finale des particules qui ont interagi avec la cible ; or c'est souvent un paramètre important. Ainsi, lorsque l'on joue au billard, l'angle de déflexion d'une boule après un choc sur une autre boule dépend de la façon dont on réalise la collision. L'art du bon joueur consiste à maîtriser ce phénomène physique. Nous allons généraliser la définition de la section efficace à ce cas. Considérons une direction de l'espace repérée par le vecteur unitaire $\mathbf{n}$ et soit $d\Omega$ un élément d'angle solide centré autour de $\mathbf{n}$. Soit dn le nombre de projectiles par unité de surface et de temps qui sont défléchis lors de l'interaction. Dans ce cas, la formule (8) se généralise :

$$dn = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) N\Phi\, d\Omega \tag{9}$$

La quantité $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ s'appelle la section efficace différentielle de la réaction. Nous l'avons notée de cette manière pour rappeler qu'elle dépend de l'angle solide Ω. Sa valeur est donc différente de σ. Plus précisément, ces deux quantités sont reliées entre elles par la relation[1] :

$$\sigma = \int \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) d\Omega = \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \sin\theta \tag{10}$$

L'intégration est prise sur tout l'espace des directions supposé repéré en coordonnées sphériques (r, θ et ϕ). Dans ce cas, $d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\phi$.

12.2.3 Paramètre d'impact

Le jeu de billard va nous permettre d'introduire la notion de paramètre d'impact d'une collision. Considérons pour cela la boule cible au repos et envoyons sur celle-ci des boules parallèlement à une direction donnée. La droite qui passe par le centre de la boule cible, selon la direction définie ci-dessus, nous servira de référence. Tout projectile dont le centre se déplace sur cette droite entre en collision de manière frontale avec la boule cible. La plupart des collisions ne sont pas frontales et le centre de la boule projectile se déplace sur une droite dont la distance par rapport à la droite de référence définie plus haut est b. Cette quantité est appelée le *paramètre d'impact* de la collision. Il a la dimension d'une longueur. Sa définition est schématisée dans la figure 2a.

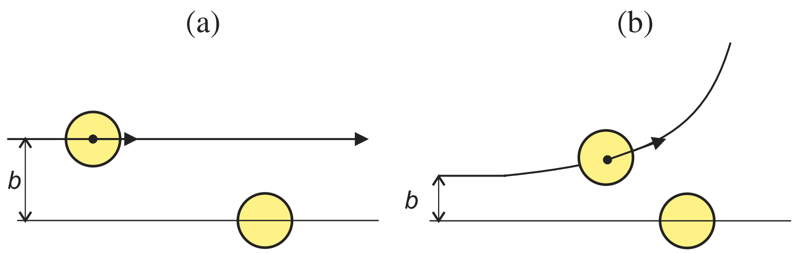


Figure 12.2

Dans une partie de billard, on observe les choses suivantes :

- Lorsque $b = 0$, on a une collision frontale. La boule cible recule après le choc selon la direction de la boule incidente.
- Si l'on augmente b, la boule cible est défléchie dans une direction qui diffère de la direction incidente. On observe ceci jusqu'à une valeur $b_{\max}$ au delà de laquelle les boules ne se touchent plus.

Dans le jeu de billard, l'interaction entre deux boules ne se produit que si la distance entre les deux centres devient, au cours de l'approche, inférieure à $2R$, où R est le rayon

1. Dans ce chapitre et le suivant, le signe $\int$ désignera très souvent une intégrale multiple prise sur tout l'espace associé. C'est donc une intégrale définie. Sauf indication contraire, nous adopterons cette convention pour alléger les notations qui deviendraient vite très lourdes.

d'une boule. Par conséquent, une collision se produit si la boule cible passe dans le cercle de surface $\pi(R+R)^2 = 4\pi R^2$. Si nous considérons une boule projectile envoyée sur des boules cibles placées à raison d'une par unité de surface, la probabilité par unité de surface pour qu'il y ait collision est le rapport entre la surface du cercle défini plus haut et l'unité de surface. La section efficace est donc $\sigma = 4\pi R^2$. Cette quantité a bien la dimension d'une surface.

Dans le jeu de billard que nous venons de décrire, la trajectoire suivie par la boule cible est rectiligne jusqu'au point d'impact avec la cible. Dans beaucoup de cas la trajectoire de la particule incidente peut être modifiée par le champ créé par la particule cible. C'est ce qui arrive lorsque les deux particules portent une charge électrique de même signe, par exemple. Dans ce cas, le paramètre d'impact est défini comme il est indiqué sur la figure 2b, *i.e.* avant qu'une déflexion notable de la trajectoire incidente ait eu lieu (définie en principe grâce aux directions asymptotiques).

12.3 LA DISTRIBUTION DE DIRAC

Avant d'entrer dans le vif du sujet, nous allons introduire un objet mathématique qui permet de simplifier considérablement la description de certains phénomènes physiques. Il s'agit de la *distribution de Dirac*. Nous allons en donner une brève introduction où toute rigueur mathématique sera absente mais qui convient néanmoins à l'utilisation élémentaire que peut en faire un physicien.

Considérons pour le moment une seule dimension et une fonction $f(x)$. Nous allons chercher s'il existe un objet mathématique, $\delta(x)$, tel que l'égalité suivante soit satisfaite :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) f(x)\, dx = f(0) \tag{11}$$

La réponse est qu'il n'existe pas de *fonction* qui satisfait à cette équation. Par contre, il existe des objets mathématiques, appelés *distributions*, qui obéissent à ce type d'équation. La *distribution de Dirac*, $\delta(x)$, en est un exemple particulier. Comme nous allons le voir dans un instant, elle peut être obtenue comme limite d'une suite de fonctions. Pour cela, considérons la fonction $g(x,\varepsilon)$ définie comme :

$$g(x,\varepsilon) = \begin{cases} 1/\varepsilon & \text{pour } -\varepsilon/2 \leqslant x \leqslant +\varepsilon/2 \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \tag{12}$$

La surface comprise entre la fonction $g(x,\varepsilon)$ et l'axe Ox est égale à l'unité :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(x,\varepsilon)\, dx = \int_{-\varepsilon/2}^{+\varepsilon/2} \frac{1}{\varepsilon}\, dx = 1 \tag{13}$$

Si ε est très petit, on a :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(x,\varepsilon) f(x)\, dx = \int_{-\varepsilon/2}^{+\varepsilon/2} \frac{1}{\varepsilon} f(x)\, dx \approx f(0) \tag{14}$$

car on peut considérer que $f(x)$ est pratiquement constante dans l'intervalle $[-\varepsilon/2, +\varepsilon/2]$. Les $g(x, \varepsilon)$ sont des fonctions. Toutefois, la limite de $g(x, \varepsilon)$ lorsque ε tend vers 0 n'est pas une fonction mais une *distribution*. C'est la distribution de Dirac :

$$\lim_{\varepsilon \to 0} g(x, \varepsilon) = \delta(x) \tag{15}$$

Lorsque $\varepsilon \to 0$, la fonction $g(x, \varepsilon)$ devient de plus en plus piquée à l'origine et de plus en plus étroite. Pour $\varepsilon = 0$, on a en principe $g(x, \varepsilon) = \infty$. C'est pour cela que $g(x, 0)$ ne peut pas être considérée comme une fonction ordinaire. Il est important de noter que la surface comprise entre la courbe $g(x, \varepsilon)$ et l'axe Ox reste toujours constante et égale à l'unité. Dans le langage du physicien on peut traduire les propriétés de la distribution $\delta(x)$ de la manière suivante :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x)\, dx = 1 \qquad \text{(surface unité)} \tag{16}$$

$$\delta(x) = \begin{cases} \infty & \text{pour } x = 0 \\ 0 & \text{pour } x \neq 0 \end{cases} \qquad \text{et} \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\, \delta(x)\, dx = f(0) \tag{17}$$

Plus généralement, on a la relation :

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\, \delta(x-a)\, dx = f(a)} \tag{18}$$

comme on peut le vérifier par un simple changement de variable.

D'autres fonctions dont la surface sous la courbe est égale à l'unité tendent également vers la distribution $\delta(x)$. C'est en particulier le cas d'une gaussienne normalisée dont la largeur tend vers zéro. :

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{\sqrt{2\pi\varepsilon^2}} e^{-x^2/2\varepsilon^2} \quad \text{(gaussienne de variance } \varepsilon^2\text{)} \tag{19}$$

La distribution de Dirac est réelle et paire :

$$\delta(x) = \delta^*(x) \qquad \text{et} \qquad \delta(-x) = \delta(x) \tag{20}$$

De plus :

$$\delta(ax) = \frac{1}{|\,a\,|}\delta(x) \qquad \text{et} \qquad f(x)\; \delta(x-a) = f(a)\; \delta(x-a) \tag{21}$$

La dérivée de $\delta(x)$ est définie par la relation suivante :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta'(x) f(x)\, dx = -\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) f'(x)\, dx = -f'(0) \tag{22}$$

en analogie avec la formule d'intégration par parties. La dérivée est une fonction impaire : $\delta'(-x) = -\delta'(x)$. Pour l'intégrale du produit de deux distributions de Dirac, on a :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-a)\, \delta(x-b)\, dx = \delta(a-b) \tag{23}$$

La généralisation à 3 dimensions de la distribution de Dirac est immédiate en coordonnées cartésiennes :

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r_0}) = \delta(x - x_0)\,\delta(y - y_0)\,\delta(z - z_0) \tag{24}$$

et l'on a :

$$\boxed{\int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r_0}) f(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = f(\mathbf{r_0})} \tag{25}$$

L'élément de volume vaut $d\mathbf{r} = dx\,dy\,dz$. En coordonnées sphériques, il faut faire plus attention car ce sont des coordonnées curvilignes orthogonales et :

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r_0}) = \frac{1}{r^2 \sin\theta}\,\delta(r - r_0)\,\delta(\theta - \theta_0)\,\delta(\phi - \phi_0) \tag{26}$$

L'élément de volume est alors : $d\mathbf{r} = r^2\, \sin\,\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$.

L'expression suivante est souvent utilisée dans les calculs mettant en jeu la distribution de Dirac :

$$\boxed{\delta(x - x_0) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x - x_0)} dk} \tag{27}$$

Dont la généralisation à 3 dimensions est :

$$\boxed{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r_0}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\iiint e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r_0})} d\mathbf{k}} \tag{28}$$

Un des intérêt de la distribution de Dirac est de pouvoir être utilisée lorsque l'on considère une variable aléatoire continue, x, qui ne peut prendre qu'une valeur bien déterminée, x_0. La distribution de probabilité $\mathcal{P}(x)$ associée doit être normalisée et seule la distribution de Dirac satisfait à cette condition. Donc :

$$\mathcal{P}(x) = \delta(x - x_0) \quad \text{et} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P}(x)\, dx = 1 \tag{29}$$

C'est une représentation approchée de la réalité car on ne peut en général pas définir exactement une variable physique, soit pour des raisons expérimentales, soit pour des raisons plus profondes de nature quantique (relations d'incertitude de Heisenberg). Néanmoins, si l'incertitude sur une quantité physique (position, énergie, *etc.*) est faible, on peut, avec une bonne approximation, représenter la distribution de probabilité $\mathcal{P}(x)$ par une distribution de Dirac.

La distribution de Dirac peut aussi être utilisée lorsque l'on veut assurer exactement la conservation d'une quantité physique. Pour illustrer ceci sur un exemple, prenons le cas de deux particules d'impulsions $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$ et d'énergies cinétiques E_1, E_2 qui subissent une collision élastique. Après le choc, leurs impulsions et énergies cinétiques deviennent $\mathbf{p}_3$, $\mathbf{p}_4$ et E_3, E_4. Soit $W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \to \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4)$ la probabilité de transition associée à ce processus. Elle n'est différente de zéro que lorsque la conservation de l'énergie et de l'impulsion sont satisfaites :

$$E_1 + E_2 = E_3 + E_4 \quad \text{et} \quad \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_3 + \mathbf{p}_4 \tag{30}$$

Lorsque l'on utilise $W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4)$, on pourrait tenir compte de (30) comme contraintes au problème mais ce n'est pas très commode. Une autre manière de procéder est d'inclure dans $W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4)$ les lois de conservation (30) sous la forme :

$$\begin{aligned} &W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) \Rightarrow \\ &W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4)\, \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4)\, \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_4) \end{aligned} \tag{31}$$

Comme nous l'avons déjà signalé, les lois de conservation ne sont pas rigoureusement satisfaites par suite des incertitudes de nature quantique. Néanmoins, l'utilisation de la distribution de Dirac est suffisante dans la plupart des cas. Son énorme avantage est de simplifier les calculs grâce à ses propriétés mathématiques.

12.4 L'APPROXIMATION DE CHAMP MOYEN

Nous allons nous intéresser à un gaz dilué placé dans un potentiel $U(\mathbf{r})$ qui dépend de la position $\mathbf{r}$. Ce potentiel peut être extérieur au système (champ de gravitation, par exemple) ou engendré par l'ensemble des particules en présence. Dans ce dernier cas, il s'agit souvent d'une approximation des interactions à longue portée entre les particules. On parle alors d'*approximation de champ moyen*. Son importance est considérable en physique lorsque l'on veut traiter un ensemble de particules en interaction (problème dit à *N corps*). La notion de champ moyen est illustrée pour les électrons des atomes dans l'exemple ci-dessous.

Exemple. Soit un atome de numéro atomique Z et de nombre de masse A. Il est constitué d'un noyau formé de Z protons et de $A-Z$ neutrons ainsi que d'un cortège électronique de Z électrons. Les électrons sont responsables des propriétés chimiques de l'atome. Un électron situé en $\mathbf{r}_i$ est soumis à un potentiel coulombien dont l'expression vaut :

$$V(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_Z) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} + \sum_{j \neq i} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

Le premier terme est l'interaction du noyau de charge Ze situé en $\mathbf{R}$ avec l'électron de charge $-e$ (ε_0 est la permittivité du vide). Le second terme est la somme des interactions avec tous les autres électrons situés en $\mathbf{r}_j$ ($j = 1 \ldots, j-1, j+1, \ldots Z$).

Dans le cas d'un seul électron (atome d'hydrogène ou ion hydrogénoï de), le problème peut être résolu analytiquement (*cf.* section 2.1.1) et conduit à une séquence de niveaux que nous avons déjà présentée à cette occasion. Ce qui est par contre étonnant, c'est le fait que cette séquence est valable pour la plupart des atomes. Les niveaux d'énergie ne sont bien entendu pas ceux que l'on obtiendrait pour l'atome d'hydrogène, mais leur succession ($1s$, $2s$, $2p$, ...) est la même. Or, pour des atomes complexes, la contribution du terme de répulsion coulombienne entre les électrons est loin d'être négligeable et on devrait s'attendre à des bouleversements importants dans la succession des niveaux d'énergie. En fait, l'expérience montre qu'il n'en est rien. Ceci résulte du fait que l'approche de champ moyen est une bonne approximation. Une des raisons provient du fait que les électrons sont des fermions. Par conséquent, ils ont tendance à « s'éviter » et cela minimise le terme de répulsion des électrons.

Dans l'approximation de champ moyen, les particules sont considérées comme *indépendantes*. Chacune d'entre-elles évolue dans le champ moyen créé par les autres. Le potentiel moyen ne dépend que de la position **r** et non des coordonnées de chacune des particules. Ceci permet de simplifier considérablement le problème, qu'il soit classique ou quantique : le problème à N corps est ramené à N problèmes à 1 corps. Nous avons vu le principe de cette réduction dans la section 2.1.3 et ceci est explicité dans l'annexe B1 à propos de la particule libre dans une boîte cubique (dans ce cas le potentiel était nul).

12.5 LA FONCTION DE DISTRIBUTION À UN CORPS

Lorsque les particules sont indépendantes, il suffit, pour décrire complètement le système au niveau classique, de connaître la *fonction de distribution à un corps* $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ dans l'espace de phase associé à la particule. Ce dernier est de dimension 6 (3 pour les positions et 3 pour les vitesses).

Dans ce qui suit, nous allons considérer des volumes infinitésimaux dans l'espace des positions et dans celui des impulsions. Il convient néanmoins de préciser et d'insister sur le fait que ceux-ci sont considérés comme infiniment petits au niveau macroscopique mais suffisamment grand au niveau microscopique pour contenir, dans les zones où $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ est différente de zéro, un nombre appréciable de molécules. La première condition (petits au niveau macroscopique) permet de les considérer comme des éléments différentiels au sens mathématique. On pourra ainsi conduire toutes les opérations mathématiques habituelles. La seconde condition assure la continuité de $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ que l'on n'aurait pas si le volume était trop petit (il pourrait contenir une particule de temps en temps mais la plupart des cas il n'y aurait rien). Pour des particules ponctuelles, ce que nous supposerons par la suite, $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ serait une somme de distributions de Dirac $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i)$. La distribution résultante serait donc fortement discontinue. Un élément de volume grand au niveau microscopique permet de faire un lissage de $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ et d'obtenir une fonction continue des variables **r** et **p**. Il faut noter que ce lissage, obtenu en prenant une moyenne sur un élément de volume contenant plusieurs particules, conduit à une certaine perte d'information sur le système, donc à une augmentation non physique de l'entropie. Signalons enfin que cette hypothèse d'éléments de volume microscopiquement grands permet de considérer que $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ reste constant à l'intérieur ceux-ci.

Pour donner des ordres de grandeur, disons qu'un gaz dans des conditions normales de température et de pression contient de l'ordre de quelques 10^{19} particules par cm^3. Dans ce cas, il suffit que l'élément de volume associé à l'espace des positions en contienne quelques 10^9 pour qu'il satisfasse aux hypothèses énoncées plus haut. Nous voyons quand même que c'est un nombre très grand (1 milliard de particules !).

La distribution $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ ainsi définie peut être interprétée de la manière suivante : $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{p}$ représente, à l'instant t, le nombre *moyen* de particules contenues dans l'élément de volume de l'espace de phase $d\mathbf{r}\, d\mathbf{p} = dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z$ centré en **r** et **p**.

La connaissance de $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ permet de calculer toutes les propriétés du système dans le cadre de l'approximation de particules indépendantes. Examinons ceci de plus près sur quelques exemples.

Le nombre moyen de particules par unité de volume $n(\mathbf{r}, t)$ au temps t est obtenu en intégrant $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ dans l'espace des impulsions puisque l'impulsion des particules dans le volume $d\mathbf{r}$ centré autour de $\mathbf{r}$ peut être quelconque :

$$n(\mathbf{r}, t) = \int f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\, d\mathbf{p} \tag{32}$$

Si l'on intègre $n(\mathbf{r}, t)$ sur tout l'espace, on obtient le nombre N de particules (ce dernier est constant s'il n'y a pas d'échange de particules avec l'extérieur).

$$N = \int n(\mathbf{r}, t)\, d\mathbf{r} \tag{33}$$

La valeur moyenne au point $\mathbf{r}$ et au temps t de toute propriété $Q(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ liée à une particule peut être calculée à partir de la fonction de distribution $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ par :

$$\begin{aligned}\overline{Q}(\mathbf{r}, t) &= \overline{Q(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)} = \frac{\int Q(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\, d\mathbf{p}}{\int f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\, d\mathbf{p}} \\ &= \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int Q(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\, d\mathbf{p}\end{aligned} \tag{34}$$

La quantité $Q(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ peut être l'énergie cinétique, la quantité de mouvement, ou tout autre propriété caractéristique d'une particule. Ce peut être un scalaire, un vecteur, ou une quantité plus complexe. La notation $\overline{Q}(\mathbf{r}, t)$ signifie que la valeur moyenne dépend de la position $\mathbf{r}$ et du temps t. Nous l'avons adopté pour ne pas confondre ce type de moyenne avec celle prise sur un ensemble de systèmes. Cette notation est utile lorsque $Q \equiv \mathbf{p}$ car $\mathbf{p}$ est une variable indépendante alors que la moyenne, obtenue par (34), est une fonction de $\mathbf{r}$ et de t.

Appliquons cette définition à la vitesse $\mathbf{v}$ d'une particule. On a :

$$\overline{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int \mathbf{v}\, f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\, d\mathbf{p} \tag{35}$$

La quantité $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ est la vitesse moyenne du gaz au point $\mathbf{r}$ et au temps t. On l'appelle aussi vitesse *hydrodynamique* car c'est cette quantité qui entre dans les équations hydrodynamiques du gaz ou d'un fluide. Dans ce dernier cas, l'approximation de particules indépendantes n'est, bien sûr, pas justifiée mais cette quantité peut être définie. L'écart entre la vitesse d'une particule et sa valeur moyenne ($\mathbf{w} = \mathbf{v} - \mathbf{u}$) a la propriété d'avoir une valeur moyenne nulle ; c'est la vitesse *intrinsèque* des particules. En effet :

$$\overline{\mathbf{w}} = \overline{\mathbf{v} - \mathbf{u}} = \overline{\mathbf{v}} - \overline{\mathbf{u}} = \mathbf{u} - \mathbf{u} = \mathbf{0} \tag{36}$$

Remarque. L'écart $\mathbf{w}$ par rapport à la vitesse moyenne est une quantité importante car elle est liée au mouvement d'agitation thermique du gaz. C'est elle qui est directement reliée à la température T. Si nous prenons un gaz en équilibre en l'absence de champ extérieur $\mathbf{u} = 0$ et $\mathbf{w} = \mathbf{v}$. Un mouvement de translation d'ensemble du gaz à la vitesse $\mathbf{u}$ ne change pas sa température ; par contre $\mathbf{v} = \mathbf{u} + \mathbf{w}$ augmente. Ceci explique pourquoi seul $\mathbf{w}$ contribue à la température du gaz et non $\mathbf{u}$.

La vitesse hydrodynamique $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ correspond à la vitesse du fluide ou du gaz au point $\mathbf{r}$ et au temps t. C'est celle que l'on observe lorsque l'on dépose un bouchon à la surface d'un rivière. Les molécules qui composent le fluide ont elles une vitesse $\mathbf{v}$ qui diffère très notablement de $\mathbf{u}$.

12.6 L'ÉQUATION DE BOLTZMANN SANS COLLISION

Si toute propriété du système peut être calculée à partir de la fonction de distribution $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, il nous faut connaître l'évolution de celle-ci en fonction du temps. Nous allons, dans le cadre de l'approximation de particules indépendantes, trouver l'équation à laquelle satisfait $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$. Dans une première étape, nous négligerons les collisions entre particules.

Considérons, au temps t, l'élément de volume $d\mathbf{r}\, d\mathbf{p}$ centré en $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$ de l'espace de phase. Il contient en moyenne $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{p}$ particules. Au temps $t + dt$, ces particules se sont déplacées sous l'influence du potentiel moyen $U(\mathbf{r})$. En effet, chaque particule est soumise à une force $\mathbf{F} = -\dfrac{\partial U(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}$. L'élément de volume $d\mathbf{r}\, d\mathbf{p}$ est devenu $d\mathbf{r}'\, d\mathbf{p}'$ et il est centré en $(\mathbf{r}', \mathbf{p}')$. On déduit $\mathbf{r}'$ et $\mathbf{p}'$ des équations du mouvement des particules :

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}}{dt} &= \mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m} &\Longrightarrow\quad \mathbf{r}' &= \mathbf{r} + \frac{\mathbf{p}}{m}dt \\ \frac{d\mathbf{p}}{dt} &= \mathbf{F} &\Longrightarrow\quad \mathbf{p}' &= \mathbf{p} + \mathbf{F}dt \end{aligned} \tag{37}$$

L'élément de volume $d\mathbf{r}'\, d\mathbf{p}'$ est relié à $d\mathbf{r}\, d\mathbf{p}$ par la relation suivante :

$$d\mathbf{r}'\, d\mathbf{p}' = |J|\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{p} \tag{38}$$

dans laquelle J est le jacobien de la transformation. Compte tenu de (37), il vaut :

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial x'}{\partial x} & \frac{\partial x'}{\partial y} & \frac{\partial x'}{\partial z} & \frac{\partial x'}{\partial p_x} & \frac{\partial x'}{\partial p_y} & \frac{\partial x'}{\partial p_z} \\ \frac{\partial y'}{\partial x} & \frac{\partial y'}{\partial y} & \frac{\partial y'}{\partial z} & \frac{\partial y'}{\partial p_x} & \frac{\partial y'}{\partial p_y} & \frac{\partial y'}{\partial p_z} \\ \frac{\partial z'}{\partial x} & \frac{\partial z'}{\partial y} & \frac{\partial z'}{\partial z} & \frac{\partial z'}{\partial p_x} & \frac{\partial z'}{\partial p_y} & \frac{\partial z'}{\partial p_z} \\ \frac{\partial p'_x}{\partial x} & \frac{\partial p'_x}{\partial y} & \frac{\partial p'_x}{\partial z} & \frac{\partial p'_x}{\partial p_x} & \frac{\partial p'_x}{\partial p_y} & \frac{\partial p'_x}{\partial p_z} \\ \frac{\partial p'_y}{\partial x} & \frac{\partial p'_y}{\partial y} & \frac{\partial p'_y}{\partial z} & \frac{\partial p'_y}{\partial p_x} & \frac{\partial p'_y}{\partial p_y} & \frac{\partial p'_y}{\partial p_z} \\ \frac{\partial p'_z}{\partial x} & \frac{\partial p'_z}{\partial y} & \frac{\partial p'_z}{\partial z} & \frac{\partial p'_z}{\partial p_x} & \frac{\partial p'_z}{\partial p_y} & \frac{\partial p'_z}{\partial p_z} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \frac{dt}{m} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \frac{dt}{m} & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \frac{dt}{m} \\ \frac{\partial F_x}{\partial x}dt & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial F_y}{\partial y}dt & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial F_z}{\partial z}dt & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \tag{39}$$

Soit :

$$J = 1 + \mathcal{O}(dt^2) \tag{40}$$

Par conséquent, au second ordre près, $J = 1$ ce qui implique que :

$$d\mathbf{r}'\, d\mathbf{p}' = d\mathbf{r}\, d\mathbf{p} \tag{41}$$

Remarque. Notons que la relation (41) n'est valable que dans l'espace de phase. Considèrons, par exemple, l'élément de volume $d\mathbf{r}$. L'impulsion $\mathbf{p}$ des particules contenues dans $d\mathbf{r}$ peut être quelconque. Au temps $t + dt$, les particules situées initialement dans $d\mathbf{r}$ vont se répartir dans un élément de volume $\delta\mathbf{r}'$ qui non seulement contient les particules initialement dans $d\mathbf{r}$ mais aussi d'autres particules qui étaient dans des éléments de volume voisins ou même dans $\delta\mathbf{r}'$. L'élément de volume $\delta\mathbf{r}'$ va rapidement devenir macroscopique et contient des particules qui n'étaient pas initialement dans $d\mathbf{r}$. La raison pour laquelle la relation (41) est satisfaite provient de ce que $d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}$ contient des particules ayant toutes la même valeur de $\mathbf{p}$ à $d\mathbf{p}$ près. Par conséquent, elles se déplacent toutes à la même vitesse dans la même direction et se retrouvent dans l'élément de volume $d\mathbf{r}'$ infinitésimal.

Considérons, au temps t, l'élément de volume $d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}$ de l'espace des phases centré en $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$. Il contient en moyenne $f_p(\mathbf{r},\mathbf{p},t)\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}$ particules. Au temps $t' = t + dt$, il s'est déplacé en $d\mathbf{r}'\,d\mathbf{p}'$ centré en $\mathbf{r}'$ et $\mathbf{p}'$. La conservation du nombre de particules implique la relation :

$$f_p(\mathbf{r}',\mathbf{p}',t')\;d\mathbf{r}'\,d\mathbf{p}' = f_p(\mathbf{r},\mathbf{p},t)\;d\mathbf{r}\,d\mathbf{p} \tag{42}$$

ce qui, compte tenu de (41), conduit à :

$$f_p(\mathbf{r}',\mathbf{p}',t') = f_p(\mathbf{r},\mathbf{p},t) \tag{43}$$

ou :

$$f_p(\mathbf{r}',\mathbf{p}',t) - f_p(\mathbf{r},\mathbf{p},t) = f_p(\mathbf{r}+d\mathbf{r},\mathbf{p}+d\mathbf{p},t+dt) - f_p(\mathbf{r},\mathbf{p},t) = 0 \tag{44}$$

Un développement autour du point $(\mathbf{r},\mathbf{p})$ et la simplification de l'expression conduit à :

$$\frac{\partial f_p(\mathbf{r},\mathbf{p},t)}{\partial t}\,dt + \frac{\partial f_p(\mathbf{r},\mathbf{p},t)}{\partial \mathbf{r}}.\,d\mathbf{r} + \frac{\partial f_p(\mathbf{r},\mathbf{p},t)}{\partial \mathbf{p}}.\,d\mathbf{p} = \mathbf{0} \tag{45}$$

Dans l'expression ci-dessus, il faut insister sur le fait que $\dfrac{\partial f_p(\mathbf{r},\mathbf{p},t)}{\partial \mathbf{r}}$ ou $\dfrac{\partial f_p(\mathbf{r},\mathbf{p},t)}{\partial \mathbf{p}}$ sont des vecteurs. Ils ont donc 3 composantes. Cette équation s'écrit explicitement :

$$\frac{\partial f_p}{\partial t}dt + \frac{\partial f_p}{\partial x}dx + \frac{\partial f_p}{\partial y}dy + \frac{\partial f_p}{\partial z}dz + \frac{\partial f_p}{\partial p_x}dp_x + \frac{\partial f_p}{\partial p_y}dp_y + \frac{\partial f_p}{\partial p_z}dp_z = 0 \tag{46}$$

Après division par dt, l'équation (45) peut s'écrire :

$$Df_p(\mathbf{r},\mathbf{p},t) = \frac{\partial f_p(\mathbf{r},\mathbf{p},t)}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}}\cdot\frac{\partial f_p(\mathbf{r},\mathbf{p},t)}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}}\cdot\frac{\partial f_p(\mathbf{r},\mathbf{p},t)}{\partial \mathbf{p}} = 0 \tag{47}$$

Dans laquelle nous avons introduit les notations suivantes :

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v} \quad , \quad \dot{\mathbf{p}} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} \quad \text{et} \quad D = \frac{\partial}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}}.\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}}.\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \tag{48}$$

Sachant que $\dot{\mathbf{p}} = \mathbf{F}$ (équation 37), on peut écrire l'équation (47) comme :

$$\boxed{Df_p(\mathbf{r},\mathbf{p},t) = \frac{\partial f_p(\mathbf{r},\mathbf{p},t)}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m}\cdot\frac{\partial f_p(\mathbf{r},\mathbf{p},t)}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}\cdot\frac{\partial f_p(\mathbf{r},\mathbf{p},t)}{\partial \mathbf{p}} = 0} \tag{49}$$

C'est l'*équation de Boltzmann sans collision*. C'est une équation linéaire aux dérivées partielles. Elle est linéaire car si a, b sont deux constantes et f_p, f_p' deux fonctions de distribution satisfaisant à l'équation de Boltzmann sans collision, on a :

$$D(af_p + bf_p') = aDf_p + bDf_p' = 0 \tag{50}$$

Dans la suite de ce chapitre, nous allons prendre comme variables indépendantes la position $\mathbf{r}$ et la vitesse $\mathbf{v}$ plutôt que la position $\mathbf{r}$ et l'impulsion $\mathbf{p}$. La relation entre $\mathbf{p}$ et $\mathbf{v}$ est très simple dans notre cas ($\mathbf{p} = m\mathbf{v}$). La raison de ce changement provient de ce que, pour évaluer l'effet des collisions entre particules, nous ferons beaucoup de raisonnements basés sur un décompte de particules et qu'il est souvent plus commode de les faire en utilisant les vecteurs vitesses plutôt que les vecteurs impulsions. L'espace associé (vitesse–position) est aussi de dimension 6 (il est parfois appelé *espace* μ) et nous désignerons par $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ la fonction de distribution correspondante. Le passage de l'une à l'autre formulation ne présente pas de difficulté particulière. Il se traduit par l'apparition de la masse des particules en différents endroits. Pour illustrer ceci sur un exemple, considérons le nombre total N de particules contenues dans le système. En l'exprimant selon les deux formulations, on obtient :

$$N = \int f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{p} = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{v} \tag{51}$$

Si nous faisons le changement de variable $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, nous avons :

$$\int f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{p} = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m}, t)\, d\mathbf{r}\, \frac{d\mathbf{p}}{m^3} \tag{52}$$

Le facteur m^3 provient de ce que l'intégrale sur les vitesses est triple (directions v_x, v_y et v_z). On en déduit donc que :

$$f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m}, t)}{m^3} \tag{53}$$

Avec ces nouvelles variables, l'équation de Botzmann sans terme de collisions s'écrit :

$$\boxed{Df(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{v}} = 0} \tag{54}$$

12.7 LE PROBLÈME À 2 CORPS

La collision de deux particules est un problème à 2 corps que l'on peut simplifier en se plaçant dans le référentiel adéquat. C'est ce que nous allons maintenant faire, dans le cadre de la mécanique classique. Nous allons considérer deux particules de masse m_1 et m_2, situées en $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$, dont le potentiel d'interaction U ne dépend que du vecteur relatif $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Nous désignerons leurs vitesses respectivement par $\mathbf{v}_1$ et $\mathbf{v}_2$. Leurs impulsions sont $\mathbf{p}_1 = m_1\mathbf{v}_1$ et $\mathbf{p}_2 = m_2\mathbf{v}_2$. L'énergie totale du système est :

$$E = \frac{1}{2}m_1\mathbf{v}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\mathbf{v}_2^2 + U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + U(\mathbf{r}) \tag{55}$$

Ce système a 6 degrés de liberté, 3 associés à chacune des particules. Leur mouvement dépend du choix du référentiel. Il en existe un qui est particulièrement important car il permet de simplifier le problème. C'est le référentiel du centre de masse dans lequel la somme des impulsions des 2 particules est nulle. La position du centre de masse des 2 particules, $\mathbf{R}$, est donnée par :

$$(m_1 + m_2)\mathbf{R} = m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2 \implies \mathbf{R} = \frac{m_1}{m_1 + m_2}\mathbf{r}_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2}\mathbf{r}_2 \tag{56}$$

Effectuons le changement de variables suivant : remplaçons le couple $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ par $(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, où $\mathbf{r}$ est le vecteur relatif entre les deux particules :

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \tag{57}$$

Avec cette transformation, nous passons bien d'un ensemble de 6 variables $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ à 6 nouvelles variables $(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ puisque chaque vecteur est défini par 3 composantes. On déduit facilement de (56) et (57) les formules de transformation inverses :

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} + \frac{m_2}{m_1 + m_2}\mathbf{r} \quad \text{et} \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{R} - \frac{m_1}{m_1 + m_2}\mathbf{r} \tag{58}$$

Il est commode, pour la suite, d'introduire deux quantités :

$$M = m_1 + m_2 \quad \text{et} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{59}$$

La première, M, est la masse totale des 2 particules. La seconde, μ, est appelée *masse réduite*. C'est la moyenne harmonique des masses m_1 et m_2 ($1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$). On déduit de (58) que les vitesses $\mathbf{v}_1 = \dot{\mathbf{r}}_1$ et $\mathbf{v}_2 = \dot{\mathbf{r}}_2$ sont reliées à la vitesse du centre de masse $\mathbf{V} = \dot{\mathbf{R}}$ et à la vitesse relative $\mathbf{v}_{\rm rel} = \dot{\mathbf{r}}$ par :

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{V} + \frac{m_2}{m_1 + m_2}\mathbf{v}_{\rm rel} \quad \text{et} \quad \mathbf{v}_2 = \mathbf{V} - \frac{m_1}{m_1 + m_2}\mathbf{v}_{\rm rel} \tag{60}$$

Ceci permet, à partir de (55), de calculer l'énergie totale avec les nouvelles coordonnées :

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2}m_1\left(\mathbf{V} + \frac{m_2}{m_1 + m_2}\mathbf{v}_{\rm rel}\right)^2 + \frac{1}{2}m_2\left(\mathbf{V} - \frac{m_1}{m_1 + m_2}\mathbf{v}_{\rm rel}\right)^2 + U(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{2}M\mathbf{V}^2 + \frac{1}{2}\mu\mathbf{v}_{\rm rel}^2 + U(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{61}$$

L'impulsion du centre de masse, $\mathbf{P}$, et l'impulsion relative, $\mathbf{p}_{\rm rel}$, sont respectivement définies par $\mathbf{P} = M\mathbf{V}$ et $\mathbf{p}_{\rm rel} = \mu\mathbf{v}_{\rm rel}$. Avec ces définitions, l'énergie totale s'écrit à présent :

$$E = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}_{\rm rel}^2}{2\mu} + U(\mathbf{r}) \tag{62}$$

Le passage des variables $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ aux variables $(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ permet de séparer l'énergie du système en deux contributions *indépendantes*. La première, $\mathbf{P}^2/2M$, représente le mouvement d'entraînement du centre de masse. C'est un mouvement rectiligne uniforme qui ne présente pas d'intérêt physique particulier. La seconde contribution, $\mathbf{p}^2/2\mu + U(\mathbf{r})$, représente l'énergie d'une particule fictive de masse μ dans le potentiel $U(\mathbf{r})$. C'est l'énergie relative des deux particules. C'est elle qui nous intéresse car elle contient toute la physique du problème. Les transformations de coordonnées que nous avons effectuées

montrent qu'un problème où 2 particules interagissent par un potentiel qui ne dépend que de leur distance relative peut être ramené à celui d'une particule de masse fictive μ dans ce même potentiel. Le mouvement du centre de masse peut, quant à lui, être éliminé en choisissant le référentiel dans lequel la somme des impulsions est nulle ; c'est celui du centre de masse. Pour les collisions de 2 particules qui nous intéressent, la physique du problème ne dépendra pas de la vitesse $\mathbf{V}$ du centre de masse associé à celles-ci mais seulement de leur vitesse relative $\mathbf{v}_{\text{rel}}$.

12.8 COLLISIONS DE DEUX PARTICULES

Nous avons supposé jusqu'ici qu'il n'y avait pas de collisions entre les particules. Même si celles-ci sont rares, elles existent et sont responsables de l'évolution irréversible d'un système de particules vers l'équilibre. Nous allons maintenant voir comment ces collisions, peu nombreuses, modifient l'équation de Boltzmann sans collision que nous avons obtenue plus haut. Pour cela, considérons la collision de deux particules dont les vitesses initiales sont $\mathbf{v}_1$ et $\mathbf{v}_2$. Après le choc, leurs vitesses deviennent respectivement $\mathbf{v}'_1$ et $\mathbf{v}'_2$. Soit $\sigma'(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \to \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ la section efficace associée à la collision. Nous supposerons que la durée du choc est extrêmement courte et que la collision est élastique. Les particules sont supposées ponctuelles et sans structure (il n'y a donc pas de possibilité d'exciter les états internes des particules et donc d'avoir des processus inélastiques).

En analogie avec (9), si Φ est le flux incident et N le nombre de particules cibles, le nombre de particules diffusées par unité de temps dans l'élément de volume $d\mathbf{v}'_1\, d\mathbf{v}'_2$ centré autour de $\mathbf{v}'_1$ et $\mathbf{v}'_2$ est égal à :

$$\frac{d^6 n}{d\mathbf{v}'_1\, d\mathbf{v}'_2} = \sigma'(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \to \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)\, N\, \Phi \tag{63}$$

Avant la collision, la vitesse du centre de masse vaut $\mathbf{V}$ et la vitesse relative des deux particules est égale à $\mathbf{v}_{\text{rel}}$. Après la collisions, elles deviennent respectivement $\mathbf{V}'$ et $\mathbf{v}'_{\text{rel}}$. La conservation de l'énergie et de l'impulsion implique que :

$$\mathbf{V}' = \mathbf{V} \qquad \text{et} \qquad |\mathbf{v}'_{\text{rel}}| = |\mathbf{v}_{\text{rel}}| \quad \text{ou} \quad v'_{\text{rel}} = v_{\text{rel}} \tag{64}$$

Dans une collision élastique, on a donc un changement de direction de la vitesse relative des deux particules mais v_{rel} et $\mathbf{V}$ restent inchangés. On peut montrer (*cf.* exercice 6), en calculant le jacobien associé aux différents changements de variables que :

$$d\mathbf{v}_1\, d\mathbf{v}_2 = d\mathbf{v}_{\text{rel}}\, d\mathbf{V} = d\mathbf{v}'_{\text{rel}}\, d\mathbf{V}' = d\mathbf{v}'_1\, d\mathbf{v}'_2 \tag{65}$$

La section efficace σ' est nulle lorsque les conditions (64) ne sont pas satisfaites. Compte tenu de ce que nous avons dit dans la section 12.3, cela peut se traduire en introduisant un produit de distributions de Dirac : $\delta(\mathbf{V} - \mathbf{V}')\delta(v'_{\text{rel}} - v_{\text{rel}})$. Le vecteur $\mathbf{v}'_{\text{rel}}$ peut être exprimé en coordonnées sphériques $\mathbf{v}'_{\text{rel}} \equiv (v'_{\text{rel}}, \theta', \phi')$. Les variables (θ', ϕ') définissent une direction. L'élément de volume qui leur est associé est l'angle solide élémentaire $d\Omega' = \sin\theta'\, d\theta'\, d\phi'$. La collision entre les deux particules a pour effet de changer leur direction relative ($d\Omega \to d\Omega'$). Par conséquent, il est commode d'introduire la section

efficace $\sigma(\mathbf{v}'_{\rm rel})$ associée à la déflexion dans l'angle solide $d\Omega'$. Le nombre de particules qui sont défléchies par unité de temps dans $d\Omega'$ est donné par :

$$\frac{d^2 n}{d\Omega'} = \sigma(\mathbf{v}'_{\rm rel})\, N\, \Phi \tag{66}$$

La relation entre $\sigma(\mathbf{v}'_{\rm rel})$ et $\sigma'(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \to \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ est :

$$\begin{aligned} \sigma(\mathbf{v}'_{\rm rel}) &= \int_{\mathbf{V}'} \int_{v'_{\rm rel}} \sigma'(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \to \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)\, d\mathbf{v}'_1\, d\mathbf{v}'_2 = \int_{\mathbf{V}'} \int_{v'_{\rm rel}} \sigma'\, d\mathbf{v}'_1\, d\mathbf{v}'_2 \\ &= \int_{\mathbf{V}'} \int_{v'_{\rm rel}} \sigma'\, d\mathbf{V}'\, d\mathbf{v}_{\rm rel}{}' \\ &= \int_{\mathbf{V}'} \int_{v'_{\rm rel}} \sigma'\, \delta(\mathbf{V} - \mathbf{V}')\delta(v'_{\rm rel} - v_{\rm rel})\, d\mathbf{V}'\, v'^2_{\rm rel}\, d\, v'_{\rm rel}\, d\Omega' \end{aligned} \tag{67}$$

Nous avons utilisé le fait qu'en coordonnées sphériques, $d\mathbf{v}'_{\rm rel} = v'_{\rm rel}\, dv'_{\rm rel}\, d\Omega'$. Dans l'expression (67), l'intégration se fait sur 4 variables : les trois composantes associées à $\mathbf{V}'$, la vitesse d'entraînement du centre de masse, et le module $v'_{\rm rel}$ de la vitesse relative. Pour l'effectuer, il convient de se rappeler que σ' est nulle lorsque les conditions (64) ne sont pas satisfaites. C'est ce qui est exprimé dans l'équation (67) en introduisant les distributions de Dirac.

Les interactions entre molécules ou atomes ont pour origine l'interaction électromagnétique. Celle-ci implique un certain nombre de symétries pour la section efficace $\sigma'(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \to \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ que nous allons maintenant examiner. Nous supposerons que l'interaction entre les particules ne dépend pas du spin de celles-ci, ce que nous avons fait en prenant le potentiel moyen $U(\mathbf{r})$.

• Les équations du mouvement sont invariantes par renversement du temps ($t \to -t$). Au cours de cette transformation, où l'on « remonte » le temps, les vitesses changent de signe ($\mathbf{v} \to -\mathbf{v}$). On doit donc avoir la relation :

$$\sigma'(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \to \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)\, d\mathbf{v}'_1\, d\mathbf{v}'_2 = \sigma'(-\mathbf{v}'_1, -\mathbf{v}'_2 \to -\mathbf{v}_1, -\mathbf{v}_2)\, d\mathbf{v}_1\, d\mathbf{v}_2 \tag{68}$$

Ce qui, compte tenu de (65) donne :

$$\sigma'(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \to \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) = \sigma'(-\mathbf{v}'_1, -\mathbf{v}'_2 \to -\mathbf{v}_1, -\mathbf{v}_2) \tag{69}$$

• Les équations du mouvement sont également invariantes par l'opération de parité, *i.e.* par changement de ($\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$). Dans cette transformation, les coordonnées changent de signe mais pas le temps t. Il s'ensuit que les vitesses changent de signe. Cette invariance se traduit par :

$$\sigma'(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \to \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) = \sigma'(-\mathbf{v}_1, -\mathbf{v}_2 \to -\mathbf{v}'_1, -\mathbf{v}'_2) \tag{70}$$

• Enfin, les équations du mouvement sont invariantes lors du produit des transformations précédentes (renversement du temps $\times$ parité). C'est ce que l'on appelle la collision « inverse ». La réaction inverse de celle où les particules ont initialement les vitesses $\mathbf{v}'_1$ et $\mathbf{v}'_2$ et les vitesses finales $\mathbf{v}_1$ et $\mathbf{v}_2$. Cette loi d'invariance se traduit par la relation :

$$\sigma'(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \to \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) = \sigma'(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2 \to \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \tag{71}$$

Ces relations de symétrie nous seront utiles pour simplifier le terme de collisions de l'équation de Boltzmann.

12.9 TERME DE COLLISIONS

Nous allons maintenant voir comment l'équation (54) est modifiée si l'on tient compte des collisions entre les particules. Pour cela, nous allons faire les hypothèses simplificatrices suivantes :

• On suppose que le temps moyen entre deux collisions $\bar{t}$ est très grand devant le temps de collision τ_c. Cela signifie que l'on peut toujours considérer un intervalle de temps Δt tel que :

$$\tau_c \ll \Delta t \ll \bar{t} \tag{72}$$

Pour un gaz de particules neutres (atomes ou molécules), la trajectoire des particules entre deux collisions est rectiligne. La faible valeur de τ_c signifie que les collisions peuvent être considérées comme instantanées. La durée de la collision τ_c est définie comme le temps pendant lequel la trajectoire des particules est différente d'une ligne droite. Le temps entre deux collisions, $\bar{t}$, dépend de la densité du gaz ou, de manière équivalente, de $n(\mathbf{r}, t)$. Ce temps ne doit néanmoins pas être trop long sinon le libre parcours moyen devient de l'ordre de grandeur des dimensions du récipient. Dans ce cas (gaz de Knudsen) les particules heurtent la plupart du temps les parois du récipient et nous sortons du problème que nous souhaitons traiter. Les conditions énoncées ci-dessus assurent également que les collisions sont des évènements bien séparés dans l'espace et dans le temps. Il n'y a donc pas de recouvrement entre deux collisions. Le fait que ces dernières soient localisées dans le temps entraîne que l'on va pouvoir utiliser la fonction de distribution à un instant donné pour évaluer le changement de la répartition des particules dans l'espace de phase. En d'autres termes, le processus est markovien (*cf.* section 13.4.2 pour une définition plus précise de ce terme).

• Le gaz est suffisamment dilué pour que la probabilité de choc entre deux particules soit de beaucoup supérieure à celle entre 3, 4, ... particules. On néglige donc les interactions à 3, 4, ... corps.

• La section efficace est indépendante du champ moyen, *i.e.* de la force $\mathbf{F}$.

• La distribution à une particule, $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, varie lentement à la fois dans l'espace et dans le temps pour que nous puissions la considérer comme une fonction continue.

• Chaque collision est indépendante des collisions précédentes. Ceci amène à négliger les corrélations entre les vitesses initiales $\mathbf{v}_1$ et $\mathbf{v}_2$ des particules. Cette hypothèse importante est connue sous le nom d'*hypothèse de chaos moléculaire*. Pour qu'elle soit valable, il faut que le libre parcours moyen des particules soit très grand devant la portée des forces intramoléculaires. Dans ce cas, il existe toujours des interactions résiduelles qui permettent de faire « perdre » la mémoire de la collision précédente. Nous reviendrons dans la section 12.13 sur cette hypothèse en donnant une signification plus précise de ce chaos moléculaire.

L'équation de Boltzmann sans collision, $Df = 0$, exprime la conservation du nombre de particules dans un élément de volume de l'espace de phase qui se déplace au cours du temps ($d\mathbf{r}\,d\mathbf{v} \to d\mathbf{r}'\,d\mathbf{v}'$ lorsque $t \to t' = t + dt$). À cause des collisions, certaines particules vont sortir de cet élément de volume et d'autres y entrer. En effet, une particule dans $d\mathbf{r}\,d\mathbf{v}$ peut, après une collision avec une autre particule qui n'appartient pas à cet élément de volume, en sortir ($d\mathbf{r}\,d\mathbf{v} \to d\mathbf{r}'\,d\mathbf{v}'$). De même, la collision de particules extérieures à $d\mathbf{r}\,d\mathbf{v}$ peut conduire à une particule dans cet élément de volume ($d\mathbf{r}'d\mathbf{v}' \to d\mathbf{r}\,d\mathbf{v}$). Soit $I^{(-)}$ le terme de perte et $I^{(+)}$ le terme de gain par unité de volume et de vitesse. L'équation cinétique tenant compte des collisions à deux corps est dénommée *équation de Boltzmann*. Elle s'écrit sous la forme compacte suivante :

$$Df(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = -I^{(-)} + I^{(+)} \tag{73}$$

Nous allons maintenant évaluer les termes de perte et de gain. Considérons pour cela les éléments de volume $d\mathbf{r}$ centré en $\mathbf{r}$ et $d\mathbf{v}$ centré en $\mathbf{v}$. Les quantités $d\mathbf{r}$ et $d\mathbf{v}$ sont supposés infiniments petites à l'échelle macroscopique afin que l'on puisse les traiter comme des éléments différentiels au sens mathématique. Ils sont toutefois microscopiquement grands pour contenir un nombre appréciable de particules (*cf.* plus haut). L'hypothèse que nous avons faite sur la variation lente de la fonction de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ est nécessaire pour qu'elle soit pratiquement constante dans $d\mathbf{r}$ ou $d\mathbf{v}$. Nous supposons les particules ponctuelles et l'interaction entre celles-ci de très courte portée. Cela signifie que les collisions ne se produiront que si les particules sont pratiquement au même point. Les collisions qui nous intéressent vont donc toutes se produire dans l'élément de volume $d\mathbf{r}$. Dans l'élément de volume $d\mathbf{r}\,d\mathbf{v}$ les termes de perte et de gain seront respectivement $I^{(-)}d\mathbf{r}\,d\mathbf{v}$ et $I^{(+)}d\mathbf{r}\,d\mathbf{v}$

12.9.1 Terme de perte $I^{(-)}$

Considérons l'élément de volume $d\mathbf{r}\,d\mathbf{v}$. La diminution du nombre de particules dans cet élément de volume provient de collisions entre les particules de vitesse $\mathbf{v}$ et celles ayant une vitesse $\mathbf{v}_1$ quelconque. Les particules ont, après la collision, les vitesses $\mathbf{v}'$ et $\mathbf{v}_1'$. Calculons le nombre de particules par unité de temps qui sont telles que ($\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \to \mathbf{v}', \mathbf{v}_1'$). En appliquant les principes de la section 12.2.2, on trouve pour $I^{(-)}d\mathbf{r}\,d\mathbf{v}$:

$$\left[\sigma'(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \to \mathbf{v}', \mathbf{v}_1')\,d\mathbf{v}'\,d\mathbf{v}_1'\right] \times [f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{v}_1] \times \left[|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)\,d\mathbf{v}\right] \tag{74}$$

• Le premier terme entre crochets représente le nombre de molécules par unité de temps qui subissent une collision de type ($\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \to \mathbf{v}', \mathbf{v}_1'$) pour un flux incident unité et pour une seule molécule cible.
• Le deuxième terme représente le nombre de particules cibles (ici les particules de vitesse $\mathbf{v}_1$).
• Le troisième terme entre crochets représente le flux relatif de particules de vitesse $\mathbf{v}$ sur les particules de vitesse $\mathbf{v}_1$ (*cf.* section 7.5 pour le principe de la méthode). Ce flux est calculé en prenant la vitesse relative $|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|$ (*cf.* section 12.7 sur le problème à deux corps).

Nous avons supposé ci-dessus que les particules de vitesse $\mathbf{v}$ étaient le faisceau incident et que les particules de vitesse $\mathbf{v}_1$ étaient la cible. Une supposition inverse ne changerait pas le résultat. On obtiendrait en effet :

$$\left[\sigma'(\mathbf{v},\mathbf{v}_1 \to \mathbf{v}',\mathbf{v}_1')\,d\mathbf{v}'\,d\mathbf{v}_1'\right] \times [f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{v}] \times \left[|\mathbf{v}_1-\mathbf{v}|f(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\,d\mathbf{v}_1\right] \tag{75}$$

c'est à dire, au total, la même chose que précédemment.

Le terme de perte est obtenu en intégrant sur toutes les vitesses $\mathbf{v}'$, $\mathbf{v}_1'$ et $\mathbf{v}_1$ en respectant les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion au cours de la collision :

$$\begin{aligned} I^{(-)}\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{v} &= \int_{\mathbf{v}_1'}\int_{\mathbf{v}'}\int_{\mathbf{v}_1}\left[\sigma'(\mathbf{v},\mathbf{v}_1 \to \mathbf{v}',\mathbf{v}_1')\,d\mathbf{v}'\,d\mathbf{v}_1'\right] \\ &\quad \times [f(\mathbf{r},\mathbf{v}_1,t)\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{v}_1] \times \left[|\mathbf{v}-\mathbf{v}_1|f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)\,d\mathbf{v}\right] \end{aligned} \tag{76}$$

Nous avons le terme de perte sous la forme $I^{(-)}\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{v}$ car nous considérons l'élément $d\mathbf{r}\,d\mathbf{v}$ de l'espace coordonnées-vitesses. Nous avions fait de même pour déduire l'équation de Boltzmann sans terme de collision (*cf.* équation 41).

12.9.2 Terme de gain $I^{(+)}$

Le calcul du terme de gain se fait de manière analogue. On considère l'élément de volume $d\mathbf{r}\,d\mathbf{v}$ et on calcule le nombre de particules qui entrent, par unité de temps, dans $d\mathbf{v}$ après collision. Pour cela, il faut d'abord calculer le nombre de particules par unité de temps qui conduisent, après collision dans $d\mathbf{r}$, à une particule ayant une vitesse $\mathbf{v}$ centrée dans $d\mathbf{v}$. Nous allons pour cela considérer le schéma $(\mathbf{v}',\mathbf{v}_1' \to \mathbf{v},\mathbf{v}_1)$. Ce nombre, $I^{(+)}d\mathbf{r}\,d\mathbf{v}$ est donné par :

$$\left[\sigma'(\mathbf{v}',\mathbf{v}_1' \to \mathbf{v},\mathbf{v}_1)\,d\mathbf{v}\,d\mathbf{v}_1\right] \times \left[f(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t)\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{v}_1'\right] \times \left[|\,\mathbf{v}'-\mathbf{v}_1'\,|\,f(\mathbf{r},\mathbf{v}',t)\,d\mathbf{v}'\right]$$

- Le premier terme entre crochet représente le nombre de particules, par unité de temps, par unité de flux incident et pour une particule cible, qui conduisent à la collision de deux particules selon $(\mathbf{v}',\mathbf{v}_1' \to \mathbf{v},\mathbf{v}_1)$.
- Le deuxième terme correspond au nombre de particules cibles (ici les particules de vitesse $\mathbf{v}_1'$).
- Le troisième terme correspond au flux incident (ici les projectiles sont les particules de vitesse $\mathbf{v}'$).

Le terme de gain est obtenu en intégrant sur toutes les vitesses $\mathbf{v}'$, $\mathbf{v}_1'$ et $\mathbf{v}_1$ en respectant les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion au cours de la collision :

$$\begin{aligned} I^{(+)}d\mathbf{r}\,d\mathbf{v} &= \int_{\mathbf{v}_1'}\int_{\mathbf{v}'}\int_{\mathbf{v}_1}\left[\sigma'(\mathbf{v}',\mathbf{v}_1' \to \mathbf{v},\mathbf{v}_1)\,d\mathbf{v}\,d\mathbf{v}_1\right] \\ &\quad \times \left[f(\mathbf{r},\mathbf{v}_1',t)\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{v}_1'\right] \times \left[|\,\mathbf{v}'-\mathbf{v}_1'\,|\,f(\mathbf{r},\mathbf{v}',t)\,d\mathbf{v}'\right] \end{aligned} \tag{77}$$

12.9.3 Terme de collisions total

Nous avons vu plus haut que l'invariance des lois physiques qui gouvernent la collision conduit à ce que les sections efficaces directes et inverses sont égales (équation 71). Ceci

se traduit dans notre cas par :

$$\sigma'(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1 \rightarrow \mathbf{v}, \mathbf{v}_1) = \sigma'(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) \tag{78}$$

Les vitesses relatives $\mathbf{v}_{\text{rel}} = \mathbf{v} - \mathbf{v}_1$ et $\mathbf{v}'_{\text{rel}} = \mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1$ sont reliées entre elles par la loi de conservation de l'énergie :

$$|\mathbf{v}_{\text{rel}}| = |\mathbf{v}'_{\text{rel}}| = v_{\text{rel}} \tag{79}$$

Posons, pour alléger les notations :

$$\begin{array}{ll} f = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) & f_1 = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \\ f' = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) & f'_1 = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) \end{array} \tag{80}$$

Le terme de collisions devient alors :

$$I^{(+)} - I^{(-)} = \int_{\mathbf{v}'_1} \int_{\mathbf{v}'} \int_{\mathbf{v}_1} v_{\text{rel}} \left(f' f'_1 - f f_1 \right) \sigma'(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)\, d\mathbf{v}'\, d\mathbf{v}_1\, d\mathbf{v}'_1 \tag{81}$$

Finalement, l'équation de Boltzmann s'écrit :

$$\begin{aligned} Df(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) &= \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} + \mathbf{v}.\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m}.\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{v}} \\ &= \int_{\mathbf{v}'_1} \int_{\mathbf{v}'} \int_{\mathbf{v}_1} v_{\text{rel}} \left(f' f'_1 - f f_1 \right) \sigma'(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)\, d\mathbf{v}'\, d\mathbf{v}_1\, d\mathbf{v}'_1 \end{aligned} \tag{82}$$

Le terme de collisions peut être simplifié en faisant intervenir la section efficace différentielle $\sigma(\Omega')$ plutôt que $\sigma'(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$. Pour cela on passe des variables $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_1)$ aux variables $(\mathbf{V}', \mathbf{v}'_{\text{rel}})$. L'intégrale multiple relative à ces variables devient alors, compte tenu des relations (65) :

$$\int_{\mathbf{v}'} \int_{\mathbf{v}'_1} \ldots d\mathbf{v}'\, d\mathbf{v}'_1 = \int_{\mathbf{V}'} \int_{v'_{\text{rel}}} \int_{\Omega'} \ldots\, d\mathbf{V}'\, v'^2_{\text{rel}}\, dv'_{\text{rel}}\, d\Omega' \tag{83}$$

Pour tenir compte de la conservation de l'énergie et de l'impulsion, le plus simple est d'introduire le produit $\delta(\mathbf{V} - \mathbf{V}')\delta(v_{\text{rel}} - v'_{\text{rel}})$. En tenant compte de ceci, voyons comment les termes de collision $I^{(-)}$ et $I^{(-)}$ se transforment. Pour $I^{(-)}$ nous avons :

$$\begin{aligned} I^{(-)} &= -\int_{\mathbf{v}_1} \int_{\mathbf{V}'} \int_{v'_{\text{rel}}} \int_{\Omega'} f f_1 v'_{\text{rel}} \sigma' \delta(\mathbf{V} - \mathbf{V}') \delta(v_{\text{rel}} - v'_{\text{rel}}) d\mathbf{v}_1\, d\mathbf{V}'\, v'^2_{\text{rel}}\, dv'_{\text{rel}}\, d\Omega' \\ &= \int_{\mathbf{v}_1} \int_{\Omega'} f f_1 v_{\text{rel}} \sigma(\mathbf{v}'_{\text{rel}})\, d\mathbf{v}_1\, d\Omega' \end{aligned} \tag{84}$$

car f et f_1 dépendent de $\mathbf{v}$ et $\mathbf{v}_1$ et non de $\mathbf{V}'$ et $\mathbf{v}'_{\text{rel}}$.

La situation pour $I^{(+)}$ est un peu plus complexe car f' et f'_1 dépendent de $\mathbf{v}'$ et $\mathbf{v}'_1$. Toutefois, on peut remarquer que f' et f'_1 ne peuvent dépendre explicitement de $\mathbf{V}'$ car tout mouvement de translation d'ensemble du système ne doit pas en changer ses propriétés : la physique est invariante par translation. D'autre part, f' et f'_1 ne peuvent pas dépendre explicitement du module de la vitesse relative v'_{rel}. En effet, les particules associées sont complètement décorrélées par suite de l'hypothèse de chaos moléculaire. Ces

deux remarques permettent d'intégrer par rapport à $\mathbf{V}'$ et à v'_{rel} et d'obtenir :

$$
\begin{aligned}
I^{(+)} &= \int_{\mathbf{v}_1}\int_{\mathbf{V}'}\int_{v'_{\mathrm{rel}}}\int_{\Omega'} f'f'_1 v'_{\mathrm{rel}}\sigma'\delta(\mathbf{V}-\mathbf{V}')\delta(v_{\mathrm{rel}}-v'_{\mathrm{rel}})d\mathbf{v}_1\, d\mathbf{V}'\, v'^2_{\mathrm{rel}}\, dv'_{\mathrm{rel}}\, d\Omega' \\
&= \int_{\mathbf{v}_1}\int_{\Omega'} f'f'_1 v_{\mathrm{rel}}\sigma(\mathbf{v}'_{\mathrm{rel}})\, d\mathbf{v}_1\, d\Omega' \qquad (85)
\end{aligned}
$$

ce qui conduit à l'équation de Boltzmann :

$$
\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \int_{\mathbf{v}_1}\int_{\Omega'} \left(f'f'_1 - ff_1\right) v_{\mathrm{rel}}\,\sigma(\Omega')\, d\Omega'\, d\mathbf{v}_1} \qquad (86)
$$

L'équation de Boltzmann est une équation *intégrodifférentielle non linéaire* que l'on ne peut pas résoudre analytiquement dans le cas général. On peut néanmoins en trouver des solutions numériques approchées mais ces études sont très complexes. L'équation de Boltzmann n'est pas invariante par renversement du temps ce qui signifie qu'elle décrit un processus irréversible. Ceci peut paraître très étonnant car elle est basée sur les équations du mouvement de la mécanique classique qui sont réversibles. Cette irréversibilité a fait le succès de l'équation de Boltzmann mais a aussi posé de nombreux problèmes de compréhension dont tous ne sont pas encore résolus à l'heure actuelle. Elle résulte de l'hypothèse de chaos moléculaire qui crée une perte d'information au cours du temps.

Il est intéressant de relier la section efficace $\sigma(\mathbf{v}'_{\mathrm{rel}})$ au paramètre d'impact b de la collision introduit dans la section 12.2.3. En effet (figure 3), lorsque le processus de collision résulte d'un potentiel central $U(r)$, l'angle de déflexion ne dépend que du paramètre d'impact b. Si Φ est le flux de particules incidentes, on a $\Phi\sigma(\mathbf{v}'_{\mathrm{rel}})d\Omega' = \Phi b\, db\, d\phi$ car tous les projectiles qui sont défléchis dans la direction $d\Omega'$ sont passés dans l'élément de surface $b\, db\, d\phi$.

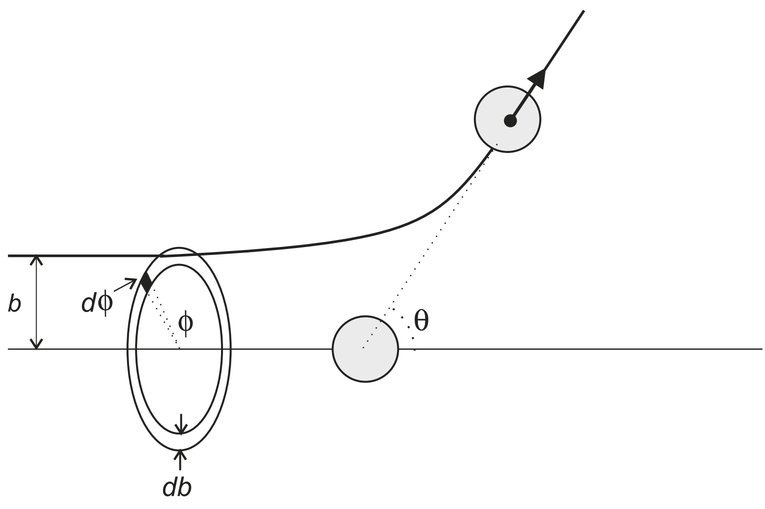


Figure 12.3

Nous avons obtenu l'équation de Boltzmann pour un gaz dilué dans lequel les seules interactions étaient les collisions entre les particules. Ces dernières résultent de l'interaction à courte portée entre les atomes ou les molécules constituant le gaz. La présence de la force $\mathbf{F}$ provient d'un champ extérieur éventuel. On peut néanmoins, utiliser l'équation de Boltzmann dans des situations plus complexes où l'interaction entre les particules contient à la fois une partie à longue portée et une partie à courte portée. Il faut pour cela que les portées soient très différentes. Dans ce cas, la partie à longue portée contribue au premier membre de l'équation de Boltzmann (dans $\mathbf{F}$) par l'intermédiaire du champ moyen créé par l'ensemble des particules. La partie à courte portée se retrouve dans le terme de collisions.

12.10 LE THÉORÈME H

L'équation de Boltzmann a la propriété importante de ne pas conserver l'entropie du système. Au cours de l'évolution de celui-ci, l'entropie augmente jusqu'à atteindre une valeur constante lorsque l'équilibre statistique est atteint. L'équation de Boltzmann permet donc de décrire l'approche de l'équilibre. Nous allons, dans cette section, donner quelques indications élémentaires sur ce problème qui est en fait beaucoup plus complexe qu'il n'y paraît à première vue. En effet, l'entropie est liée à l'information que l'on a sur le système. L'approche de Boltzmann est une description en terme de fonction de distribution à un corps moyennée sur un volume élémentaire de l'espace de phase. Une approche complètement microscopique d'un système constitué de N particules nécessiterait la connaissance de la fonction de distribution à N corps, $f_p^{(N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t)$. On pourrait alors, à partir de cette fonction de distribution, calculer une entropie $S^{(N)}$. Lorsque l'on décrit le système à l'aide d'une fonction de distribution à une particule, $f_p^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)$, on néglige les corrélations entre les particules. Cette approximation, qui par ailleurs peut être tout à fait justifiée pour un gaz dilué, se traduit par une perte d'information, donc une augmentation d'entropie qui n'a bien entendu pas de sens physique. Bien sûr, s'il n'existe pas de corrélation entre les particules (gaz parfait), l'entropie du système calculée à partir de $f_p^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)$ est correcte.

De plus, la fonction de distribution que nous avons utilisé dans l'équation de Boltzmann n'est pas $f_p^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)$ mais $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ (ou $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$) qui est obtenue en moyennant $f_p^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)$ sur un élément de volume $d\mathbf{r}\, d\mathbf{p}$ macroscopiquement petit mais microscopiquement grand de l'espace de phase. On peut calculer une entropie à partir de $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, mais celle-ci est bien entendu supérieure à celle déduite $f_p^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)$ qui contient plus d'informations que $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$. L'entropie associée à $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ est l'*entropie de Boltzmann* que nous noterons S_B. Remarquons enfin que l'entropie macroscopique que l'on calcule en ne considérant que les variables macroscopiques, est encore supérieure à l'entropie de Boltzmann car l'information sur le système est encore plus pauvre. Ces quelques remarques nous montrent la difficulté du problème.

Nous avons vu, dans la section 3.3.2, que l'entropie d'un système était donnée par l'expression $S = -k \sum_i \mathcal{P}_i \operatorname{Log} \mathcal{P}_i$. On peut généraliser cette expression en définissant

l'entropie de la manière suivante :

$$S = -k \int f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \ \mathrm{Log} f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{p} + \ \text{Constante} \tag{87}$$

L'expression (88) est celle que l'on utilise habituellement avec l'équation de Boltzmann.

Remarque. On peut signaler qu'il est sans doute plus justifié de définir l'entropie de Boltzmann comme[2] :

$$S_B = -k \int f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \left[1 - \ \mathrm{Log}\, h^3 f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\right] \, d\mathbf{r}\, d\mathbf{p} \tag{88}$$

car c'est cette expression qui donne l'entropie maximum pour la distribution à un corps, $f_p^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)$, compte tenu du lissage effectué sur $f_p^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)$ pour obtenir $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$. La présence du facteur h^3 est naturelle car l'argument d'un logarithme doit être sans dimension. Ce n'est pas le cas de $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ qui a les dimensions de h^{-3}. En effet, l'intégrale de $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ dans tout l'espace de phase est le nombre de particules qui est une quantité sans dimension. Ceci signifie que $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ a les dimensions de $(d\mathbf{r}\, d\mathbf{p})^{-1}$, soit h^{-3}. En fait, ce facteur va se retrouver dans la constante de l'équation (88).

Nous allons nous intéresser à la quantité H, introduite pour la première fois par Boltzmann :

$$\mathsf{H} = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)\, \mathrm{Log} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)\, d\mathbf{r}\, \mathbf{dv} = f\, \mathrm{Log} f \ \, d\mathbf{r}\, \mathbf{dv} \tag{89}$$

Cette quantité varie en sens inverse de l'entropie et représente, à quelques constantes près, l'opposée de celle-ci. Nous allons souvent utiliser dans ce qui suit le fait que la fonction de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ tend vers zéro lorsque les coordonnées ou les vitesses tendent vers l'infini. Ceci provient de ce que $\int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \ \, d\mathbf{r}\, d\mathbf{v} = N$. Par conséquent $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ doit être intégrable et donc tendre vers zéro lorsque $\mathbf{r}$ ou $\mathbf{v}$ augmentent indéfiniment. Calculons :

$$\frac{d\mathsf{H}}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} \int f\, \mathrm{Log} f\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{v} = \int (1 + \ \mathrm{Log} f)\, \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{r}\, d\mathbf{v} \tag{90}$$

En utilisant l'équation de Boltzmann pour évaluer $\dfrac{\partial f}{\partial t}$, on a :

$$\frac{d\mathsf{H}}{dt} = \int (\ \mathrm{Log} f + 1) \left(-\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} + I^{(+)} - I^{(-)}\right) d\mathbf{r}\, d\mathbf{v} \tag{91}$$

Le deuxième terme de la seconde parenthèse donne une contribution nulle. En effet, comme $\mathbf{F}$ ne dépend pas de la vitesse :

$$\begin{aligned} \int (\ \mathrm{Log} f + 1) \left(-\frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}}\right) d\mathbf{r}\, d\mathbf{v} \quad &= \quad -\frac{\mathbf{F}}{m} \int \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} (f\, \mathrm{Log} f)\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{v} \\ &= \quad -\frac{F_\alpha}{m} \int \frac{\partial}{\partial v_\alpha} (f\, \mathrm{Log} f)\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{v} = 0 \end{aligned} \tag{92}$$

2. Ce point et le problème de l'entropie associée à l'équation de Boltzmann sont développés dans l'ouvrage *From Microphysics to Macrophysics* de Roger Balian édité chez Springer Verlag.

Car $\left[f\,\mathrm{Log}f\right]_{v_\alpha=-\infty}^{v_\alpha=+\infty} = 0$. Le premier terme de la seconde parenthèse de l'équation (92) peut s'écrire :

$$\begin{aligned}\int(\,\mathrm{Log}f+1)\left(-\mathbf{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}\right)d\mathbf{r}\,d\mathbf{v}&=\int d\mathbf{r}\,\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\int \mathbf{v}f\,\mathrm{Log}f\,d\mathbf{v}\\ =\quad\int d\mathbf{r}\,\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\mathbf{j}_{\mathsf{H}}&=\int d\mathbf{r}\ \mathrm{div}\,\mathbf{j}_{\mathsf{H}}=\int d\mathbf{A}\ \mathbf{j}_{\mathsf{H}}=0\end{aligned}\tag{93}$$

Dans l'expression ci-dessus, nous avons introduit le flux d'entropie $\mathbf{j}_{\mathsf{H}}$, défini comme $\mathbf{j}_{\mathsf{H}}=\int \mathbf{v}f\mathrm{Log}f\,d\mathbf{v}$, et transformé l'intégrale de volume en intégrale de surface (l'élément de surface est $d\mathbf{A}$). Le flux d'entropie est nul à l'infini, le système étant fini.

Examinons maintenant la contribution du terme de collisions qui va donner la seule contribution à $\frac{d\mathsf{H}}{dt}$. Pour ce faire nous allons prendre l'expression (83). La quantité $\frac{d\mathsf{H}}{dt}$ vaut :

$$\begin{aligned}\frac{d\mathsf{H}}{dt}&=\int(\,\mathrm{Log}f+1)\left(I^{(+)}-I^{(-)}\right)\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{v}\\ &=\int(\,\mathrm{Log}f+1)\left(f'f_1'-ff_1\right)\\ &\times\quad v_{\mathrm{rel}}\sigma'(\mathbf{v},\mathbf{v}_1\rightarrow\mathbf{v}',\mathbf{v}_1')d\mathbf{r}\,d\mathbf{v}\,d\mathbf{v}_1\,d\mathbf{v}'\,d\mathbf{v}_1'\end{aligned}\tag{94}$$

L'invariance ($\mathbf{v}\leftrightarrow\mathbf{v}_1$ et $\mathbf{v}'\leftrightarrow\mathbf{v}_1'$) permet d'écrire :

$$\begin{aligned}\frac{d\mathsf{H}}{dt}&=\frac{1}{2}(2+\ \mathrm{Log}ff_1)\left(f'f_1'-ff_1\right)\\ &\times\quad v_{\mathrm{rel}}\sigma'd\mathbf{r}\,d\mathbf{v}\,d\mathbf{v}_1\,d\mathbf{v}'\,d\mathbf{v}_1'\end{aligned}\tag{95}$$

Nous allons maintenant utiliser les propriétés de symétrie (68-71) de $\sigma'(\mathbf{v},\mathbf{v}_1\rightarrow\mathbf{v}',\mathbf{v}_1')$. L'invariance ($\mathbf{v}\leftrightarrow\mathbf{v}'$ et $\mathbf{v}_1\leftrightarrow\mathbf{v}_1'$) permet maintenant d'écrire l'expression ci-dessus (en se souvenant que $v_{\mathrm{rel}}'=v_{\mathrm{rel}}$) comme :

$$\begin{aligned}\frac{d\mathsf{H}}{dt}&=\frac{1}{2}\left(2+\ \mathrm{Log}f'f_1'\right)\left(ff_1-f'f_1'\right)\\ &\times\quad v_{\mathrm{rel}}\sigma'd\mathbf{r}\,d\mathbf{v}\,d\mathbf{v}_1\,d\mathbf{v}'\,d\mathbf{v}_1'\end{aligned}\tag{96}$$

Par conséquent, en regroupant (96) et (97) :

$$\frac{d\mathsf{H}}{dt}=-\frac{1}{4}\int\ \mathrm{Log}\left(\frac{f'f_1'}{ff_1}\right)\left(f'f_1'-ff_1\right)v_{\mathrm{rel}}\sigma'd\mathbf{r}\,d\mathbf{v}\,d\mathbf{v}_1\,d\mathbf{v}'\,d\mathbf{v}_1'\tag{97}$$

Dans cette expression, nous remarquons que $(\,\mathrm{Log}f'f_1'-\mathrm{Log}ff_1)(f'f_1'-ff_1)$ varie comme $\mathcal{G}(x,y)=(\mathrm{Log}x-\mathrm{Log}y)(x-y)$. Cette fonction est toujours positive pour x et y supérieurs à zéro ce qui est le cas ici. En effet, si $x>y$, $\mathrm{Log}\,x>\ \mathrm{Log}\,y$, donc $\mathcal{G}(x,y)>0$. De même, si $x<y$, $\mathrm{Log}\,x<\ \mathrm{Log}\,y$ et l'on a encore $\mathcal{G}(x,y)>0$. Cette expression est nulle lorsque $x=y$. Par conséquent :

$$\frac{d\mathsf{H}}{dt}\leqslant 0\quad\text{ou}\quad\frac{dS_B}{dt}\geqslant 0\tag{98}$$

L'entropie de Boltzmann ne peut qu'augmenter au cours du temps. L'expression (99) constitue le *théorème* H de Boltzmann. Il dit que l'entropie d'un gaz sans corrélation qui satisfait à l'équation de Boltzmann ne peut qu'augmenter au cours du temps. Nous verrons dans la section suivante que lorsque l'on atteint l'équilibre, l'entropie ne varie plus. Par conséquent, l'équation de Boltzmann décrit la relaxation d'un gaz raréfié vers l'équilibre.

12.11 DISTRIBUTION D'ÉQUILIBRE

Nous allons considérer un système homogène en l'absence de champ extérieur ($\mathbf{F} = 0$) et déduire la distribution d'équilibre. Lorsque l'équilibre est atteint, on a $\dfrac{dH}{dt} = 0$. Ceci se traduit par :

$$ff_1 = f'f_1' \quad \text{ou} \quad \operatorname{Log} f + \operatorname{Log} f_1 = \operatorname{Log} f' + \operatorname{Log} f_1' \tag{99}$$

Ceci revient à dire que $\operatorname{Log} f$ est une quantité conservée dans la collision de deux particules. Or, nous savons qu'au cours d'une collision élastique entre deux particules, 5 quantités sont conservées entre l'état initial et l'état final :

- toute constante, la masse m par exemple,
- l'impulsion $m\mathbf{v}$ ($m\mathbf{v} + m\mathbf{v}_1 = m\mathbf{v}' + m\mathbf{v}_1'$), soit 3 composantes mv_x, mv_y et mv_z,
- et l'énergie cinétique.

Il s'ensuit que $\operatorname{Log} f$ ne peut être qu'une combinaison linéaire de ces 5 invariants :

$$\operatorname{Log} f = A'' + \mathbf{B}m\mathbf{v} - D\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 \tag{100}$$

où A'', D sont des scalaires et $\mathbf{B}$ un vecteur. Ceci permet d'écrire f sous la forme :

$$f = A' \exp\left(\mathbf{B}m\mathbf{v} - D\frac{1}{2}mv^2\right) = A \exp\left[-\frac{mD}{2}\left(\mathbf{v} - \frac{\mathbf{B}}{D}\right)^2\right] \tag{101}$$

où A' et A sont aussi des constantes définies à partir des précédentes. Le nombre moyen de particules par unité de volume et la vitesse moyenne (ou hydrodynamique) sont définis par :

$$n = \int f\, d\mathbf{v} \quad \text{et} \quad n\mathbf{u} = \int \mathbf{v}f\, d\mathbf{v} \tag{102}$$

Ceci nous donne, après intégration, les deux relations suivantes :

$$n = A\left(\frac{2\pi}{mD}\right)^{3/2} \quad \text{et} \quad n\mathbf{u} = \frac{2A\mathbf{B}}{D}\left(\frac{2\pi}{mD}\right)^{3/2} \quad \Longrightarrow \quad \mathbf{u} = \frac{\mathbf{B}}{D} \tag{103}$$

Par conséquent :

$$f = n\left(\frac{mD}{2\pi}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{mD}{2}(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2\right] \tag{104}$$

Nous allons définir la température du gaz à partir de l'énergie cinétique moyenne des particules en utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie. Toutefois, il convient de noter que la vitesse des particules qu'il faut utiliser n'est pas $\mathbf{v}$ mais la vitesse intrinsèque $\mathbf{w} = \mathbf{v} - \mathbf{u}$. La raison provient de ce que la vitesse hydrodynamique ne correspond qu'à un mouvement d'entraînement d'ensemble du système alors que $\mathbf{w}$ est la vitesse de nature aléatoire qui est responsable de la température du gaz. Pour s'en convaincre il suffit d'imaginer que l'on soumette le gaz à un mouvement de translation d'ensemble. La vitesse $\mathbf{u}$ augmente mais la température du gaz reste la même. Par conséquent :

$$\frac{1}{2}m\overline{(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2} = \frac{1}{2}m\overline{\mathbf{w}^2} = \frac{3}{2}kT \qquad (105)$$

soit

$$3n\frac{kT}{m} = \int (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 f \, d\mathbf{v} = \frac{3n}{mD} \qquad \Longrightarrow \qquad D = \frac{1}{kT} \qquad (106)$$

Ce qui conduit finalement à :

$$f = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mw^2}{2kT}\right) \qquad (107)$$

C'est la distribution de Maxwell dont nous avons déjà parlé dans le chapitre 8. La distribution de Maxwell est donc la solution d'équilibre de l'équation de Boltzmann. Cette dernière décrit donc l'évolution vers l'équilibre statistique d'un gaz dilué.

12.12 L'ÉQUATION DE LIOUVILLE

La description d'un système de N particules indiscernables de masse m à l'aide de la fonction de distribution à un corps est une approximation car on néglige les corrélations entre les particules. L'énergie totale de ce système, que nous supposerons être constitué de particules ponctuelles obéissant à la mécanique classique, est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle que nous supposerons ne dépendre que des coordonnées :

$$E = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) = \mathcal{H} \qquad (108)$$

La quantité $\mathcal{H}$ est désignée sous le nom de *Hamiltonien* du système. Il correspond à l'expression de l'énergie totale du système à l'aide des coordonnées et des impulsions. La quantité $\dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} = \dfrac{\mathbf{p}_i}{m} = \dot{\mathbf{r}}_i$ n'est autre que la vitesse de la particule i. Les équations de Newton, qui donnent l'évolution dynamique des particules du système, peuvent s'écrire $m\ddot{\mathbf{r}}_i = \dot{\mathbf{p}}_i = -\dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i}$. L'ensemble de ces deux équations constitue ce que l'on appelle les *équations de Hamilton*. Elles sont équivalentes aux équations de Newton. Le premier jeu définit l'impulsion des particules et le second jeu donne l'évolution dynamique de

celles-ci :

$$\boxed{\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \quad \text{et} \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \quad i = 1 \text{ à } N} \tag{109}$$

Exprimons maintenant les équations de Hamilton sous une autre forme en introduisant la fonction de distribution à N corps $f^{(N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t)$. L'espace de phase associé à ce problème de N particules a $6N$ dimensions.
La quantité $f^{(N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t)d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{p}_1 \ldots d\mathbf{r}_N\, d\mathbf{p}_N$ représente la probabilité de trouver N particules dans le volume élémentaire $d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{p}_1 \ldots d\mathbf{r}_N\, d\mathbf{p}_N$ au temps t[3]. Par conséquent, si l'on intègre sur tout l'espace de phase :

$$\int f^{(N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t)d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{p}_1 \ldots d\mathbf{r}_N\, d\mathbf{p}_N = 1 \tag{110}$$

Considérant un élément de volume $d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{p}_1 \ldots d\mathbf{r}_N\, d\mathbf{p}_N$ centré en $\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N$ au temps t, celui-ci deviendra $d\mathbf{r}'_1\, d\mathbf{p}'_1 \ldots d\mathbf{r}'_N\, d\mathbf{p}'_N$ centré en $\mathbf{r}'_1, \mathbf{p}'_1, \ldots, \mathbf{r}'_N, \mathbf{p}'_N$ au temps $t + dt$. Les quantités $\mathbf{r}'_1, \mathbf{p}'_1, \ldots, \mathbf{r}'_N, \mathbf{p}'_N$ sont déduites de $\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N$ en utilisant les équations du mouvement. Par le même raisonnement que celui que nous avons tenu dans la section 12.6, on peut montrer que cet élément de volume est invariant dans la transformation, *i.e.* :

$$d\mathbf{r}'_1\, d\mathbf{p}'_1 \ldots d\mathbf{r}'_N\, d\mathbf{p}'_N = d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{p}_1 \ldots d\mathbf{r}_N\, d\mathbf{p}_N \tag{111}$$

Ceci résulte simplement du fait que le jacobien de la transformation est, au second ordre près, égal à l'unité. Ce résultat est connu sous le nom de *théorème de Liouville*. Si nous différentions l'équation (111) par rapport au temps en tenant compte de ce résultat, nous avons :

$$\begin{aligned}
&\frac{d}{dt}\int f^{(N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t)\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{p}_1 \ldots d\mathbf{r}_N\, d\mathbf{p}_N \\
= &\int \left[\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{d\mathbf{p}_i}{dt}\right] d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{p}_1 \ldots d\mathbf{r}_N\, d\mathbf{p}_N \\
= &\int \left[\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i + \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i\right] d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{p}_1 \ldots d\mathbf{r}_N\, d\mathbf{p}_N \\
= &\int \left[\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} - \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i}\right] d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{p}_1 \ldots d\mathbf{r}_N\, d\mathbf{p}_N \\
= &\; 0
\end{aligned} \tag{112}$$

3. Nous avons choisi de normaliser ici cette fonction à l'unité plutôt qu'au nombre de permutations $N!$ de N particules pour ne pas alourdir les notations. En effet, dans le cas contraire, il apparaît des facteurs qui, bien qu'importants dans l'utilisation pratique des ces fonctions, n'apportent rien de plus pour la discussion qualitative que nous allons faire dans cette section.

Ceci devant être valable quel que soit l'élément de volume, on en déduit :

$$\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} - \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} = 0$$

On appelle *crochet de Poisson* de deux quantités A et B l'expression :

$$\{A, B\} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial B}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial B}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \tag{113}$$

Avec cette notation, on peut écrire (114) sous la forme :

$$\boxed{\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} = \left\{ \mathcal{H}, f^{(N)} \right\}} \tag{114}$$

Cette équation s'appelle l'*équation de Liouville*. Elle décrit l'évolution de la fonction de distribution à N corps dans l'espace de phase. Elle est équivalente aux équations de Hamilton et, par conséquent, complètement réversible. L'équation de Liouville exprime le fait que la fonction de distribution se comporte comme un fluide incompressible. Elle présente un intérêt purement théorique car on ne peut pas la résoudre dans la pratique.

À partir de la fonction de distribution à N particules, on peut définir une fonction de distribution à k particules ($k < N$) de la manière suivante :

$$f^{(k)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{r}_k, \mathbf{p}_k) = \int f^{(N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t)\, d\mathbf{r}_{k+1}\, d\mathbf{p}_{k+1} \ldots d\mathbf{r}_N\, d\mathbf{p}_N \tag{115}$$

en intégrant sur $N - k$ variables[4]. Cette procédure va nous permettre, en particulier, de définir la fonction de distribution à 1 corps et de faire le lien avec l'équation de Boltzmann.

12.13 DU MICROSCOPIQUE AU MÉSOSCOPIQUE

La distribution à N corps, $f^{(N)}$, permet de décrire complètement le système à N particules. Pour les systèmes macroscopiques N est très grand et il est nécessaire d'avoir des descriptions plus approchées. L'équation de Boltzmann en est une pour certains cas de gaz raréfiés. C'est une approche intermédiaire entre une description microscopique utilisant $f^{(N)}$, dans laquelle on suit explicitement chaque particule, et une description macroscopique constituée par la thermodynamique hors d'équilibre. En effet, dans l'approche introduite à l'occasion de l'équation de Boltzmann, nous avons considéré des éléments de volume macroscopiquement petits mais microscopiquement grands. Pour cette raison, on peut qualifier cette approche de *mésoscopique*, *i.e.* d'intermédiaire entre microscopique et macroscopique. De plus l'équation de Boltzmann est une équation pour la fonction de distribution à un corps.

4. Rappelons ici que chaque variable a 3 composantes (par exemple, $\mathbf{r} \to (x_i, y_i, z_i)$).

Dans cette section, nous allons donner quelques idées sur le lien qui existe entre l'approche de Boltzmann et une description microscopique basée sur l'équation de Liouville. Pour ce faire, il est naturel d'introduire la fonction de distribution à un corps :

$$f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) = \int f^{(N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t)\, d\mathbf{r}_2\, d\mathbf{p}_2 \ldots d\mathbf{r}_N\, d\mathbf{p}_N \tag{116}$$

Celle-ci est normalisée à l'unité :

$$\int f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t)\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{p}_1 = 1 \tag{117}$$

Sa définition diffère en cela de $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ que nous avions normalisé au nombre total N de particules (*cf.* note 3) :

$$\int f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{p} = N \tag{118}$$

Mis à part cette différence triviale, il en existe une autre plus importante qui provient du fait que $f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ a été lissée sur un élément de volume macroscopiquement petit mais microscopiquement grand. Pour expliciter ce point, prenons le cas de particules ponctuelles bien localisées et dont l'impulsion est bien définie (nous supposons ici que la mécanique classique s'applique et que nous ne sommes pas limités par les phénomènes quantiques). Alors :

$$f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)\ \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \tag{119}$$

La fonction de distribution $f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ est alors très discontinue. Si l'on divise l'espace de phase en cellules élémentaires de volume $\delta\mathbf{r}\ \delta\mathbf{p}$ telles qu'elles contiennent un nombre appréciable de particules, on peut définir une fonction lissée :

$$f_p(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{N}{\delta\mathbf{r}\ \delta\mathbf{p}} \int_{\delta\mathbf{r}\delta\mathbf{p}} f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{p} \tag{120}$$

obtenue en moyennant $f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ dans chaque cellule de volume $d\mathbf{r}\, d\mathbf{p}$. C'est ainsi que l'on peut définir la fonction de distribution à 1 corps de Boltzmann.

Voyons maintenant comment $f^{(N)}$ et $f^{(1)}$ sont reliés. En partant de l'équation de Liouville et en effectuant une série de manipulations consistant à intégrer celle-ci sur un certain nombre de variables, on obtient un système couplé d'équations intégrodifférentielles ayant la structure suivante :

$f^{(1)}$ est reliée à $f^{(2)}$.
$f^{(2)}$ est reliée à $f^{(3)}$.
...
$f^{(N-1)}$ est reliée à $f^{(N)}$.

Ce jeu d'équations est appelé *hiérarchie* BBGKY (initiales pour Bogolyubov, Born, Green, Kirkwood et Yvon qui sont les auteurs ayant introduit ce système d'équations couplées). Pour obtenir un ensemble fermé d'équations, il faut couper cette série en un certain point. Le plus simple consiste à s'arrêter à l'équation donnant $f^{(1)}$. Celle-ci fait

intervenir $f^{(2)}$. L'hypothèse qui est faite pour se restreindre à l'approximation à 1 corps consiste à écrire que :

$$f^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) = f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) \times f^{(1)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) \tag{121}$$

i.e. à supposer qu'il n'existe pas de corrélations à 2 corps entre les particules. C'est l'hypothèse du *chaos moléculaire* faite par Boltzmann. C'est une approximation d'autant plus médiocre que l'interaction entre les particules est forte puisque celles-ci créent des corrélations. Cette approximation a aussi pour importante conséquence d'obtenir une équation (l'équation de Boltzmann) qui est non linéaire.

Nous terminerons ce chapitre en revenant sur le problème de l'entropie d'un gaz dilué. Il s'agit là de celle correspondant à une situation hors d'équilibre. Si on la définit à partir de la fonction de distribution à N particules, $f^{(N)}$, il est clair qu'elle reste constante au cours de l'évolution du système car $f^{(N)}$ satisfait à l'équation de Liouville qui est *réversible*. L'entropie de Boltzmann, S_B, varie au cours du temps (elle augmente) et atteint la valeur $S_{\text{éq}}$ lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. L'entropie thermodynamique hors d'équilibre S_{th}, définie à partir des variables macroscopiques, contient moins d'information que S_B. Par conséquent, $S_B \leqslant S_{\text{th}}$. Ces deux quantités sont égales lorsque l'équilibre local est atteint et tendent toutes les deux vers $S_{\text{éq}}$, la valeur d'équilibre. De plus, le chemin pour atteindre l'équilibre peut être différent entre l'approche thermodynamique hors d'équilibre et celle de Boltzmann. Cela montre combien le problème est délicat et la situation est beaucoup plus complexe que pour les phénomènes à l'équilibre. Néanmoins, puisque la plupart des phénomènes physiques sont des phénomènes hors d'équilibre, il nécessaire d'essayer de les comprendre.

EXERCICES

1. Montrer que $\mathcal{P}$, définie dans la section 12.2.1, vaut : $\mathcal{P} = -\dfrac{d\mathsf{P}(t)}{dt}$

2. Filiation radioactive

1- Un noyau radioactif se désintègre avec une probabilité par unité de temps égale à λ (constante radioactive). La période de désintégration est définie comme le temps nécessaire pour que la population initiale de noyaux ait diminué d'un facteur deux. Exprimer T en fonction de λ.

2- Nous allons considérer un noyau A_1 dont la constante radioactive est λ_1 qui conduit à un noyau A_2 qui est lui même radioactif. Ce dernier se désintègre avec la constante radioactive λ_2 pour donner le noyau stable A_3.

a) Donner les équations différentielles auxquelles satisfont le nombre de noyaux N_i des noyaux A_i.

b) Quelle est la solution de ces équations sachant que pour $t = 0$, $N_1 = N_1^0$ et $N_2 = N_3 = 0$?

3. L'unité de section efficace souvent utilisée en physique nucléaire est le barn (1 barn = 10^{-24} cm^2). On considère la collision entre un noyau d'argon (nombre de masse $A = 40$) et un noyau d'or ($A = 197$). À une certaine énergie de bombardement, tous les paramètres d'impact compris entre 0 et $b_{\max} = 9,2$ fm conduisent à la fusion du projectile et de la cible.

1- Quelle est la section efficace de fusion ?

2- On envoie un flux d'ions argon complètement épluchés (ils n'ont plus de cortège électronique et leur charge est 18^+) sur une cible d'or de 200 μg/cm^2. Sachant que le courant correspondant au flux d'ions argon est de 100 nA, calculer le nombre de réactions de fusion par seconde.

3- Quelle est l'épaisseur de la cible d'or sachant que la masse volumique de l'or est de 19,3 g/cm^3 ?

4. Un noyau émet isotropiquement des particules dans l'espace par émission radioactive. Quelle est la distribution angulaire des particules émises ?

5. On bombarde un noyau d'or (masse molaire 197 g) par un proton (masse molaire de l'hydrogène 1 g) d'énergie cinétique égale $E_1 = 100$ MeV (1 eV=$1,6 \times 10^{-19}$ J).

1- Calculer en MeV, ε, l'énergie disponible (qui est réellement utilisable) dans le système du centre de masse et, E, l'énergie d'entraînement du centre de masse.

2- Même problème dans le cas d'une cinématique inverse, *i.e.* lorsque l'on envoie un noyau d'or de 100 MeV sur un proton au repos. Quelle est la méthode qui conduit à la plus grande valeur de ε ?

6. Montrer les égalités (65).

7. Approximation de relaxation

L'équation de Boltzmann modélise l'évolution d'un gaz dilué vers l'équilibre. Elle est difficile à résoudre et il faut faire des approximations. Nous allons examiner ici l'approximation de relaxation qui consiste à remplacer le terme de collisions $I^{(+)} - I^{(-)}$ par $-(f - f_0)/\tau$, où f est la distribution hors d'équilibre, f_0 la distribution d'équilibre et τ le temps de relaxation du système pour atteindre l'équilibre. La quantité τ est considérée comme une grandeur connue, obtenue par exemple par l'expérience. L'approximation de relaxation, bien que très sommaire, a l'avantage de conduire à une interprétation simple de l'équation de Boltzmann. Cette dernière s'écrit alors :

$$Df = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

1- Montrer que les collisions ne perturbent pas l'équilibre.

2- Donner la solution de cette équation, en l'absence de champ extérieur, dans le cas d'un système qui est homogène spatialement mais pas dans l'espace des vitesses.

8. Approximation de diffusion

Partons de l'équation de Boltzmann dans l'approximation de relaxation (*cf.* exercice 7) :

$$Df = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

où le temps de relaxation τ est un paramètre que nous considérerons comme constant. On suppose, de plus, que la force **F** ne dépend pas des vitesses. Nous allons nous intéresser au cas où f est peu différent de f_0, la distribution d'équilibre.

1- Exprimer f en fonction de f_0 sous forme d'un développement au premier ordre.

2- Expliquer pourquoi la solution obtenue n'est pas réaliste. Comment faire pour l'améliorer ?

3- Nous allons chercher, dans l'approximation de relaxation, à quelle équation obéit $n(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, le nombre moyen de particules par unité de volume. On supposera pour ce faire que $\int f \, d\mathbf{v} = \int f_0 \, d\mathbf{v}$ (ceci peut être montré explicitement (*cf.* section 13.1) et reste valable tant que les collisions ne conduisent pas à la création ou à l'annihilation de particules). Montrer que l'on obtient l'équation de continuité suivante :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}(n <\mathbf{v}>) \Longleftrightarrow \frac{\partial n}{\partial t} + \text{ div } (n <\mathbf{v}>) = 0$$

4- Malheureusement, il faut connaître f pour calculer $<v>$. Nous allons utiliser le développement de f trouvé dans la question 1 pour calculer $<v>$ au premier ordre en τ. Évaluer les différents termes. On définira les coefficients de diffusion suivant :

$$D_\alpha = \int v_\alpha^2 \tau \frac{\partial f_0}{\partial n} \, d\mathbf{v} = \frac{\partial}{\partial n} \int v_\alpha^2 \tau f_0 \, d\mathbf{v}$$

et les coefficients de dérive :

$$\Gamma_\alpha = -\frac{1}{n} \int v_\alpha \tau \frac{\partial f_0}{\partial v_\alpha} \, d\mathbf{v}$$

Comme f_0 ne dépend que du module de la vitesse et que τ est une constante, on a $D_x = D_y = D_z = D$ et $\Gamma_x = \Gamma_y = \Gamma_z = \Gamma$. Montrer que n satisfait à l'équation de diffusion suivante :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{ div } \left[\Gamma n \mathbf{F} - D \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}}\right]$$

5- Pour un gaz d'électrons placé dans un champ électrique **E**, on définit le coefficient de mobilité μ comme $\mu = \Gamma e$, où e est la charge de l'électron. Donner l'expression de l'équation de diffusion dans ce cas particulier.

Chapitre 13

Phénomènes de transport

Dans de nombreuses situations physiques, on étudie l'évolution d'une particule dans un milieu, ou celle d'une variable collective (ou macroscopique) couplée à un grand nombre de degrés de liberté qui varient très rapidement. Parfois la particule fait partie intégrante du milieu. L'approche mathématique de ces problèmes est souvent désignée sous le nom de *théories de transport* et les phénomènes observés de *phénomènes de transport*. Pour illustrer le type de problèmes concernés par ces approches, citons :

- la diffusion d'un grain de pollen dans un milieu (mouvement brownien),
- celle des neutrons dans le combustible d'un réacteur nucléaire,
- l'évolution des porteurs de charge dans un semiconducteur ou dans un métal,
- celle des photons dans l'atmosphère,
- celle de la forme d'un noyau lorsqu'il fissionne,
- la propagation des ondes sonores,
- *etc.*

Les théories de transport s'appliquent lorsque, pour un système donné, on peut séparer les degrés de liberté en deux classes : ceux qui varient lentement, dont on veut décrire l'évolution, et ceux qui varient rapidement qui généralement jouent le rôle d'un thermostat. Les degrés de liberté lents obéissent à une équation de transport dont la forme et la structure dépendent du système étudié. Par rapport aux équations classiques du mouvement, elles ont la particularité d'être irréversibles, *i.e.* que le sens du temps a une grande importance.

Les phénomènes de transport concernent le transport de matière (particule diffusant dans un milieu, par exemple), d'impulsion, d'énergie,. . . , associées à une particule. Ils

concernent également l'évolution de grandeurs collectives ou macroscopiques (excitations collectives des noyaux, des atomes ou des gaz, par exemple), couplées à de nombreux degrés de libertés internes au système qui varient rapidement.

Les phénomènes de transport vont de la marche au hasard où les particules se propagent dans un milieu organisé ou non, à des phénomènes où un grand nombre de particules participent de manière cohérente à des phénomènes collectifs (la propagation du son dans l'air en est un exemple concret).

Dans le chapitre 12, nous avions commencé à aborder ce problème en introduisant une équation cinétique très célèbre : l'équation de Boltzmann qui permet de décrire un gaz raréfié. Par équation cinétique, on entend généralement une équation *fermée* pour la distribution à un corps. Nous nous sommes préoccupés de la relation entre cette équation et les particules du gaz. Nous allons maintenant étudier quelques propriétés de transport de cette équation (transport de masse et d'impulsion). Nous introduirons également quelques équations de transport qui sont très utilisées dans la description des phénomènes hors d'équilibre, qu'il s'agisse de phénomènes collectifs dissipatifs ou de marche au hasard.

13.1 ÉQUATION D'ENSKOG

Chaque particule possède un certain nombre de caractéristiques comme sa masse m, son impulsion $m\mathbf{v}$, son énergie cinétique $\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2$, *etc.*. Nous allons nous intéresser à une propriété $Q = Q(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ qui dépend de la position $\mathbf{r}$, de la vitesse $\mathbf{v}$ et du temps t de cette particule. Pour simplifier les notations, nous supposerons, dans ce qui suit, que Q est un scalaire mais cela n'enlève rien à la généralité du traitement. En effet, si c'est un vecteur, les trois composantes sont des scalaires et il suffit alors de considérer successivement chaque composante. Notre but est de trouver l'équation d'évolution de la valeur moyenne, prise sur l'espace des vitesses, de la variable Q en utilisant l'équation de Boltzmann que nous avons obtenue dans le chapitre précédent. Rappelons la définition de cette valeur moyenne qui est calculée à l'aide de $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ et non sur un ensemble de systèmes (c'est la raison pour laquelle nous avons adopté une notation différente pour la désigner) :

$$\overline{Q}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int Q(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)\, f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)\, d\mathbf{v} \tag{1}$$

où $n(\mathbf{r}, t)$ est le nombre moyen de particules par unité de volume au temps t.

Pour obtenir l'équation cherchée, multiplions l'équation de Boltzmann (équation (73) du chapitre 12) par $Q(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ et intégrons sur tout l'espace des vitesses $\mathbf{v}$. On obtient :

$$\int (Df)\, Q\, d\mathbf{v} = \int I^{(+)}\, Q\, d\mathbf{v} - \int I^{(-)}\, Q\, d\mathbf{v} = \int IQ\, d\mathbf{v} = \mathcal{C}(Q) \tag{2}$$

Le premier membre de cette équation s'écrit explicitement :

$$\int (Df)\, Q\, d\mathbf{v} = \int \frac{\partial f}{\partial t}\, Q\, d\mathbf{v} + \int \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}\, Q\, d\mathbf{v} + \int \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}}\, Q\, d\mathbf{v} \tag{3}$$

Dans cette expression, le signe d'intégration désigne une intégrale triple prise dans tout l'espace des vitesses ($\int d\mathbf{v} \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z$). Pour simplifier les expressions du second membre, nous allons faire apparaître $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ plutôt que ses dérivées car cela permettra d'introduire des moyennes. De plus, nous utiliserons les faits suivants :

- Les variables **r, v** et t sont indépendantes. Cela signifie, en particulier, que l'on peut permuter l'intégration et la différentiation par rapport à deux variables indépendantes ($\int \frac{\partial}{\partial t} \ldots d\mathbf{v} = \frac{\partial}{\partial t} \int \ldots d\mathbf{v}$, par exemple).
- La distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \rightarrow 0$ lorsque v_x , v_y et $v_z \rightarrow \infty$. En effet, aucune particule ne peut avoir une vitesse infinie.

Les expressions devenant vite très lourdes, il est commode d'utiliser la notation d'Einstein. Pour cela, nous désignerons les indices des composantes des vecteurs par des lettres grecques et nous conviendrons qu'il y a sommation des indices de 1 à 3 lorsqu'il y a répétition de ceux-ci. Ainsi, l'expression $a_\alpha b_\alpha$ signifie en fait $\sum_{\alpha=1}^{3} a_\alpha b_\alpha$.

Compte tenu de ce qui vient d'être dit, le premier terme du membre de droite de l'équation (3) peut s'écrire comme :

$$\int \frac{\partial f}{\partial t} Q \, d\mathbf{v} = \int \left[\frac{\partial}{\partial t} (fQ) - f \frac{\partial Q}{\partial t} \right] d\mathbf{v} = \frac{\partial}{\partial t} \int fQ \, d\mathbf{v} - \int f \frac{\partial Q}{\partial t} d\mathbf{v} \tag{4}$$

Ce qui donne :

$$\int \frac{\partial f}{\partial t} Q \, d\mathbf{v} = \frac{\partial \, n \overline{Q}}{\partial t} - n \, \overline{\frac{\partial Q}{\partial t}} \tag{5}$$

Notons que la manipulation que nous avons faite n'est rien d'autre qu'une intégration par parties. Pour la deuxième intégrale du membre de droite de (3) nous allons utiliser la convention d'Einstein (ici $r_\alpha = x$, y ou z selon que $\alpha = 1$, 2 ou 3). On obtient, en procédant de la même manière que ci-dessus :

$$\begin{aligned} \int \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} Q \, d\mathbf{v} &= \int v_\alpha \frac{\partial f}{\partial r_\alpha} Q \, d\mathbf{v} \\ &= \int \left[\frac{\partial}{\partial r_\alpha} (v_\alpha f Q) - v_\alpha f \frac{\partial Q}{\partial r_\alpha} \right] d\mathbf{v} \\ &= \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \int f v_\alpha Q \, d\mathbf{v} - \int f v_\alpha \frac{\partial Q}{\partial r_\alpha} d\mathbf{v} \end{aligned} \tag{6}$$

En effet, le produit scalaire $\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}$ s'écrit $v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} = v_\alpha \frac{\partial f}{\partial r_\alpha}$. Ce qui donne, en introduisant les valeurs moyennes :

$$\int \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} Q \, d\mathbf{v} = \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(n \, \overline{v_\alpha Q} \right) - n \, \overline{v_\alpha \frac{\partial Q}{\partial r_\alpha}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(n \, \overline{\mathbf{v} Q} \right) - n \, \overline{\mathbf{v} \cdot \frac{\partial Q}{\partial \mathbf{r}}} \tag{7}$$

Comme nous avons supposé que la force extérieure **F** est indépendante de la vitesse ($\mathbf{F} = -\dfrac{\partial U(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}$), nous pouvons écrire pour la troisième intégrale du second membre de (3) :

$$
\begin{aligned}
\int \frac{\mathbf{F}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} Q\, d\mathbf{v} &= \int \frac{F_\alpha}{m}\frac{\partial f}{\partial v_\alpha} Q\, d\mathbf{v} = \int \left[\frac{\partial}{\partial v_\alpha}\left(\frac{F_\alpha}{m} f Q\right) - \frac{F_\alpha}{m} f \frac{\partial Q}{\partial v_\alpha}\right] d\mathbf{v} \\
&= 0 - \int \frac{F_\alpha}{m} f \frac{\partial Q}{\partial v_\alpha}\, d\mathbf{v} = -\int \frac{F_\alpha}{m} f \frac{\partial Q}{\partial v_\alpha}\, d\mathbf{v} \\
&= -n\,\overline{\frac{F_\alpha}{m}\frac{\partial Q}{\partial v_\alpha}} = -n\,\overline{\frac{\mathbf{F}}{m}\cdot\frac{\partial Q}{\partial \mathbf{v}}}
\end{aligned} \tag{8}
$$

En effet :

$$
\begin{aligned}
\int \frac{\partial}{\partial v_\alpha}\left(\frac{F_\alpha}{m} f Q\right) d\mathbf{v} &= \int \left[\frac{\partial}{\partial v_x}\frac{F_x}{m} f Q + \ldots\right] dv_x\, dv_y\, dv_z \\
&= \int \left[\frac{F_x}{m} f Q\right]_{v_x=-\infty}^{v_x=+\infty} dv_y\, dv_z + \ldots = 0
\end{aligned} \tag{9}
$$

puisque $f(\mathbf{r},\mathbf{v},t) \to 0$ lorsque $v_\alpha \to \pm\infty$. On obtient donc :

$$
\int \frac{\mathbf{F}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} Q\, d\mathbf{v} = -n\,\overline{\frac{F_\alpha}{m}\frac{\partial Q}{\partial v_\alpha}} = -n\,\overline{\frac{\mathbf{F}}{m}\cdot\frac{\partial Q}{\partial \mathbf{v}}} \tag{10}
$$

En regroupant les termes et en utilisant la définition (12.49) de l'opérateur D, on trouve finalement pour le premier membre de l'équation de Boltzmann :

$$
\int (Df)\; Q\, d\mathbf{v} = \frac{\partial (n\overline{Q})}{\partial t} + \frac{\partial (n\,\overline{v_\alpha Q})}{\partial r_\alpha} - n\,\overline{DQ} \tag{11}
$$

puisque $\overline{DQ} = \overline{\dfrac{\partial Q}{\partial t}} + \overline{\mathbf{v}\cdot\dfrac{\partial Q}{\partial \mathbf{r}}} + \overline{\dfrac{\mathbf{F}}{m}\cdot\dfrac{\partial Q}{\partial \mathbf{v}}}$.

Nous allons maintenant nous attaquer au second membre de l'équation (2) qui correspond au terme de collisions. Pour calculer celui-ci, nous allons prendre pour le terme de collisions la forme (12.83) car elle a l'avantage d'être plus symétrique. Avec cette expression, on peut écrire :

$$
\begin{aligned}
\mathcal{C}(Q) &= \int I\, Q\, d\mathbf{v} \qquad (12)\\
&= \iiiint (f'f_1' - ff_1)\, v_{\text{rel}}\, \sigma'(\mathbf{v},\mathbf{v}_1 \to \mathbf{v}',\mathbf{v}_1')\, Q(\mathbf{r},\mathbf{v},t)\, d\mathbf{v}\, d\mathbf{v}_1\, d\mathbf{v}'\, d\mathbf{v}_1'
\end{aligned}
$$

Nous allons maintenant utiliser les propriétés de symétrie de σ' (équations 12.68-12.71) pour écrire cette contribution du terme de collisions de manière plus commode. Nous allons considérer les transformations suivantes :

1. Les permutations $\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{v}_1$ et $\mathbf{v}' \leftrightarrow \mathbf{v}_1'$.
2. La réaction inverse qui correspond aux permutations $\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{v}'$et $\mathbf{v}_1 \leftrightarrow \mathbf{v}_1'$.
3. Pour la réaction inverse, les permutations $\mathbf{v}' \leftrightarrow \mathbf{v}_1'$ et $\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{v}_1$.

Dans les transformations que nous avons citées, l'élément de volume $d\mathbf{v}\,d\mathbf{v}_1\,d\mathbf{v}'\,d\mathbf{v}'_1$ restera invariant car il correspond à un simple réarrangement de l'ordre des produits. Il en est de même de la vitesse relative par suite de la conservation de l'énergie et de l'impulsion :

$$v_{\mathrm{rel}} = \mid \mathbf{v} - \mathbf{v}_1 \mid = \mid \mathbf{v}_1 - \mathbf{v} \mid = \mid \mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1 \mid = \mid \mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}' \mid \tag{13}$$

Pour simplifier les notations, nous poserons :

$$\begin{aligned} Q &= Q(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \quad & Q' &= Q(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) \\ Q_1 &= Q(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \quad & Q'_1 &= Q(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) \end{aligned} \tag{14}$$

Nous avons respectivement pour les transformations que nous venons de définir :

1. $(f'_1 f' - f_1 f)\, v_{\mathrm{rel}}\, \sigma'(\mathbf{v}_1, \mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}') = (f' f'_1 - f f_1)\, v_{\mathrm{rel}}\, \sigma'(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$
2. $(f f_1 - f' f'_1)\, v_{\mathrm{rel}}\, \sigma'(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1 \rightarrow \mathbf{v}, \mathbf{v}_1) = -(f' f'_1 - f f_1) v_{\mathrm{rel}}\, \sigma'(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$
3. $(f_1 f - f'_1 f')\, v_{\mathrm{rel}}\, \sigma'(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}_1, \mathbf{v}) = -(f' f'_1 - f f_1) v_{\mathrm{rel}}\, \sigma'(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$.

Dans la suite, nous poserons $\sigma' = \sigma'(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$. Compte tenu des relations citées ci-dessus, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \mathcal{C}(Q) &= \int I\, Q\, d\mathbf{v} \\ &= \frac{1}{4} \iiiint d\mathbf{v}\, d\mathbf{v}_1\, d\mathbf{v}'\, d\mathbf{v}'_1\, (f' f'_1 - f f_1)\, v_{\mathrm{rel}}\, \sigma' \times \left(Q' + Q'_1 - Q - Q_1\right) \\ &= \frac{1}{4} \iiiint d\mathbf{v}\, d\mathbf{v}_1\, d\mathbf{v}'\, d\mathbf{v}'_1\, (f' f'_1 - f f_1)\, v_{\mathrm{rel}}\, \sigma'\, \Delta Q \end{aligned} \tag{15}$$

La quantité $\Delta Q = (Q' + Q'_1 - Q - Q_1)$ représente la variation de la quantité Q au cours de la collision de deux particules.

On peut aussi obtenir une expression plus simple en remarquant que l'on a

$$\begin{aligned} \mathcal{C}(Q) &= \frac{1}{2} \iiiint d\mathbf{v}\, d\mathbf{v}_1\, d\mathbf{v}'\, d\mathbf{v}'_1\, (f' f'_1 - f f_1)\, v_{\mathrm{rel}}\, \sigma'\, (Q + Q_1) \\ &= -\frac{1}{2} \iiiint d\mathbf{v}'\, d\mathbf{v}'_1\, d\mathbf{v}\, d\mathbf{v}_1\, (f f_1 - f' f'_1)\, v_{\mathrm{rel}}\, \sigma'\, (Q + Q_1) \end{aligned} \tag{16}$$

En utilisant (11) et (15) dans (2) on obtient l'*équation d'Enskog* :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} n\overline{Q} = n\overline{DQ} - \frac{\partial}{\partial r_\alpha} n\overline{v_\alpha Q} + \mathcal{C}(Q)} \tag{17}$$

où $\mathcal{C}(Q)$ est donné par (15) ou (16).

13.2 LOIS LOCALES DE CONSERVATION

Nous allons appliquer l'équation d'Enskog au cas où $Q = m$. On a alors $\Delta Q = 0$ et $\mathcal{C}(Q) = 0$. Puisque m est une constante, $Dm = 0$ et l'on obtient :

$$m\frac{\partial n}{\partial t} + m\frac{\partial}{\partial r_\alpha} n\,\overline{v_\alpha} = 0 \tag{18}$$

Pour trouver une forme plus explicite de cette équation remarquons que :
• la masse volumique du gaz $\rho(\mathbf{r}, t)$ est reliée au nombre moyen de particules par unité de volume $n(\mathbf{r}, t)$ par $\rho(\mathbf{r}, t) = m\,n(\mathbf{r}, t)$.
• la vitesse moyenne $\overline{v} = u$ a été définie dans la section 12.5 (équation 12.35). Elle est appelée vitesse hydrodynamique.
• $\dfrac{\partial}{\partial r_\alpha}(\rho u_\alpha) =$ div $\rho\mathbf{u}$. En effet, $\dfrac{\partial}{\partial r_\alpha}(\rho u_\alpha) = \dfrac{\partial}{\partial x}\rho u_x + \dfrac{\partial}{\partial y}\rho u_y + \dfrac{\partial}{\partial z}\rho u_z =$ div $\rho\mathbf{u}$.

On trouve donc :

$$\boxed{\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \operatorname{div}\left[\rho(\mathbf{r}, t)\, u(\mathbf{r}, t)\right] = 0} \tag{19}$$

Cette équation est connue sous le nom d'*équation de continuité*. Elle exprime la conservation locale de la masse.

Si maintenant nous prenons pour Q une des composantes de l'impulsion $Q = mv_\xi$, par exemple, l'équation (17) devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} n\, m\overline{v_\xi} = nm\,\overline{Dv_\xi} - m\frac{\partial}{\partial r_\alpha} n\overline{v_\alpha v_\xi} \tag{20}$$

Car $\Delta Q = 0$ par suite de la conservation de l'impulsion. Puisque t, r_α et v_α sont des variables indépendantes, le terme Dv_ξ se réduit à :

$$Dv_\xi = \frac{F_\alpha}{m}\frac{\partial v_\xi}{\partial v_\alpha} = \frac{F_\alpha}{m}\delta_{\xi\alpha} = \frac{F_\xi}{m} = F'_\xi \tag{21}$$

où $\delta_{\xi\alpha} = 1$ si $\xi = \alpha$ et 0 dans le cas contraire. Nous avons introduit la force par unité de masse F'_α. Par conséquent, (20) devient :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho u_\xi\right) + \frac{\partial}{\partial r_\alpha}\rho\,\overline{v_\alpha v_\xi} = \rho F'_\xi \tag{22}$$

Pour évaluer le second terme du premier membre, il est commode d'introduire la vitesse hydrodynamique $\mathbf{u}$ et la déviation autour de celle-ci : $\mathbf{w} = \mathbf{v} - \mathbf{u}$. Il vient alors :

$$\begin{aligned}
\overline{v_\alpha v_\xi} &= \overline{(u_\alpha + w_\alpha)(u_\xi + w_\xi)} = \overline{(u_\alpha u_\xi + u_\alpha w_\xi + w_\alpha u_\xi + w_\alpha w_\xi)} \\
&= u_\alpha u_\xi + u_\alpha\overline{w_\xi} + u_\xi\overline{w_\alpha} + \overline{w_\alpha w_\xi} = u_\alpha u_\xi + \overline{w_\alpha w_\xi}
\end{aligned}$$

puisque $\overline{w_\alpha} = \overline{w_\xi} = 0$ par définition ($\overline{\mathbf{u}} = \overline{\mathbf{v}}$). L'équation (22) peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho u_\xi\right) + \frac{\partial}{\partial r_\alpha}\rho u_\alpha u_\xi = -\frac{\partial(\rho\,\overline{w_\alpha w_\xi})}{\partial r_\alpha} + \rho F'_\xi \tag{23}$$

La quantité $\rho\overline{w_\alpha w_\xi}$ est un objet mathématique particulier qui s'appelle un *tenseur*. C'est la généralisation d'un vecteur. Pour le cas que nous considérons ici, ce tenseur est d'ordre

deux (un vecteur est un tenseur d'ordre un et un scalaire un tenseur d'ordre zéro) et sa représentation est une matrice 3×3. Il a donc 9 composantes (rappelons qu'un vecteur a trois composantes) ; elles sont obtenues en faisant varier les indices α et β de manière indépendante. On l'appelle le *tenseur de pression* :

$$P_{\alpha\xi} = \rho\overline{w_\alpha w_\xi} \tag{24}$$

Il est symétrique ($P_{\alpha\xi} = P_{\xi\alpha}$). Jusqu'ici, lorsque nous avons parlé de pression, c'était une quantité scalaire car nous nous étions limités aux phénomènes à l'équilibre. La pression scalaire est reliée au tenseur de pression par la relation :

$$P_{\text{scalaire}} = \frac{1}{3}\text{Tr}(P_{\alpha\xi}) = \frac{1}{3}\left(P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}\right) \tag{25}$$

C'est le tiers de la trace du tenseur de pression. La pression résulte du mouvement des particules du gaz et ne contient aucune contribution des forces entre les particules. Pour ces dernières, nous n'avons tenu compte que des collisions entre les particules qui se produisent lorsqu'elles s'approchent trop près l'une de l'autre. Étudions de plus près le premier membre de l'équation (23). On peut effectuer les simplifications suivantes :

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho u_\xi\right) + \frac{\partial}{\partial r_\alpha}\rho u_\alpha u_\xi &= u_\xi\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho\frac{\partial u_\xi}{\partial t} + u_\xi\frac{\partial}{\partial r_\alpha}(\rho u_\alpha) + (\rho u_\alpha)\frac{\partial u_\xi}{\partial r_\alpha} \\ &= u_\xi\left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r_\alpha}(\rho u_\alpha)\right] + \rho\left[\frac{\partial u_\xi}{\partial t} + u_\alpha\frac{\partial u_\xi}{\partial r_\alpha}\right]\end{aligned} \tag{26}$$

Le premier terme entre crochets est nul car ce n'est autre que le premier membre de l'équation de continuité. Pour le second terme entre crochets, il est d'usage, en hydrodynamique, d'introduire la *dérivée en suivant le mouvement* définie comme :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial}{\partial t} + u_\alpha\frac{\partial}{\partial r_\alpha} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u}\nabla \tag{27}$$

L'équation (23) s'écrit alors :

$$\boxed{\rho\frac{\mathrm{d}u_\xi}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial P_{\alpha\xi}}{\partial r_\alpha} + \rho F'_\xi} \tag{28}$$

L'équation ci-dessus est connue sous le nom d'*équation d'Euler*. Elle exprime le changement moyen d'impulsion d'un petit élément de volume dû au fluide qui l'entoure. L'équation de continuité et l'équation d'Euler sont des équations fondamentales en hydrodynamique. Nous les avons obtenues ici à partir de l'équation de Boltzmann qui n'est valable que pour des gaz dilués mais elles ont un champ d'application beaucoup plus général comme celui des liquides.

Remarque. On pourrait prendre pour la quantité Q l'énergie cinétique d'une particule ($Q = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2$). On obtiendrait, par des calculs plus lourds que précédemment, une équation locale de conservation de l'énergie. De même que la conservation locale de l'impulsion nous a amené à introduire le tenseur de pression, nous serions amenés à introduire une densité d'énergie thermique, une densité de courant d'énergie et un tenseur de contraintes.

Bien que toutes ces lois de conservation introduisent des quantités physiques importantes, elles ne donnent pas les moyens de les calculer à partir des quantités microscopiques. Il faut donc, soit résoudre l'équation de Boltzmann, ce qui est une tâche extrêmement difficile même de manière approchée, soit utiliser des lois phénoménologiques pour déduire ces quantités.

13.3 LINÉARISATION DE L'ÉQUATION DE BOLTZMANN

Les équations qui expriment la conservation de la masse (19), de l'impulsion (28) et de l'énergie sont obtenues sans aucune approximation à partir de l'équation de Boltzmann. Néanmoins, elles nécessitent de définir de nouvelles quantités qui sont le tenseur de pression (24), le flux de chaleur, *etc.*. Ces dernières doivent être exprimées en fonction des paramètres macroscopiques qui sont la vitesse hydrodynamique, la densité et la température du système. Il faut, pour faire cela, connaître la fonction de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, c'est à dire résoudre l'équation de Boltzmann. Sauf pour des cas académiques, cette résolution ne peut se faire qu'avec des approximations. Elles sont nombreuses et nous n'allons donner ici que quelques notions très sommaires sur ce sujet.

La difficulté pour résoudre l'équation de Boltzmann provient de ce que c'est une équation intégrodifférentielle non linéaire. En effet, il intervient à la fois des dérivées et des intégrales de la fonction de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, et le terme de collisions est non linéaire. Les approximations les plus usuelles sont basées sur le fait que cette équation décrit le retour vers l'équilibre d'un système qui souvent a été faiblement perturbé. Dans ce cas l'idée est de linéariser le problème.

Les hypothèses simplificatrices qui sont habituellement faites sont basées sur la notion d'*équilibre local*. Cela suppose, et ceci est confirmé dans bon nombre de cas, que l'équilibre dans l'espace des vitesses est atteint bien avant celui dans l'espace des positions. Cela signifie que les particules situées dans un élément de volume $d\mathbf{r}\, d\mathbf{v}$ sont dans une configuration qui tend très rapidement et de manière monotone vers une distribution de Maxwell. L'approche de l'équilibre dans l'espace des positions est beaucoup plus lent et cette évolution n'est en général pas monotone. La notion d'équilibre local signifie que la température d'équilibre T dépend de la position $\mathbf{r}$.

- Une première approximation est la méthode de relaxation dans laquelle on suppose que $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ tend vers une fonction de distribution d'équilibre $f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ en un temps de l'ordre de τ. L'idée est alors de remplacer le terme de collisions par $-\dfrac{f - f^{(0)}}{\tau}$. L'équation de Boltzmann ainsi transformée devient :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau} \tag{29}$$

C'est une équation différentielle linéaire, donc plus facile à résoudre.

• Une deuxième approche concerne les situations dans lesquelles le système est proche d'un équilibre *global* en l'absence de champ extérieur ($\mathcal{U}(\mathbf{r}) = 0$). Dans ce cas :

$$\tilde{f}^{(0)} = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \tag{30}$$

où la densité de particules n et la température T sont *constants*. On suppose alors que la distribution réelle peut s'écrire sous la forme :

$$f = \tilde{f}^{(0)}\left[1 + g(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)\right] \tag{31}$$

où $g(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ est petit devant 1. En reportant cette expression dans l'équation de Boltzmann (équation 12.83), on peut montrer que :

$$Dg = \int d\mathbf{v}_1 \int d\Omega\, \sigma\, v_{\text{rel}}(g' + g_1' - g - g_1)f_1^{(0)} \tag{32}$$

On obtient ainsi une équation intégrodifférentielle linéaire par rapport à $g(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ (nous utilisons la même notation qu'en (14)).

• Une troisième approximation est connue sous le nom de développement de Chapman-Enskog. Elle suppose qu'il y a équilibre *local* des vitesses en chaque point de l'espace. Ce dernier est décrit par la distribution de Maxwell :

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{1}{2}\frac{m(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2}{2kT}\right] \tag{33}$$

où les variables macroscopiques n, $\mathbf{u}$ et T dépendent de la position $\mathbf{r}$ et du temps t. Notre but est de calculer la relaxation des variables macroscopiques. Celle-ci est beaucoup plus lente que la relaxation qui conduit à l'équilibre local. On pose pour cela :

$$f = f^{(0)}\left[1 + \phi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)\right] \tag{34}$$

où $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ est une quantité petite devant l'unité. Pour le premier membre de l'équation de Boltzmann on a :

$$Df \approx Df^{(0)} \tag{35}$$

Pour le terme de collisions, on obtient, en se limitant aux termes du premier ordre, une expression analogue à (32), ce qui conduit finalement à :

$$Df^{(0)} = \int d\mathbf{v}_1 f_1^{(0)} \int d\Omega \sigma v_{\text{rel}}(\phi' + \phi_1' - \phi - \phi_1) \tag{36}$$

C'est une équation intégrale inhomogène. En effet, la forme de $f^{(0)}$ est connue. Par conséquent, on peut évaluer le premier membre de (36). Cette équation est maintenant linéaire bien qu'elle soit encore très difficile à résoudre dans la pratique.

Si l'on se restreint à l'ordre zéro ($f = \tilde{f}^{(0)}$, la distribution d'équilibre), l'équation de Boltzmann ne conduit à aucun phénomène dissipatif. À l'ordre un, il y a dissipation et ceci permet d'introduire et de calculer deux coefficients de transport : la *viscosité* du fluide et sa *conductivité thermique*. Les équations hydrodynamiques obtenues dans le cadre du développement de Chapman-Enskog sont alors les équations de *Navier Stockes*. Elles font intervenir de manière explicite la viscosité du fluide.

13.4 PROCESSUS STOCHASTIQUES

Nous avons étudié, section 3.6.1, un exemple particulier de processus aléatoire ou stochastique : la marche au hasard d'une particule le long d'un axe x. Nous allons partir de cet exemple simple pour introduire quelques notions sur les variables stochastiques et en particulier définir les processus markoviens. Pour cette discussion, nous supposerons que le saut à droite ou à gauche que peut faire la particule peut prendre n'importe quelle valeur et n'est plus limité à une constante comme c'était le cas dans la section 3.6.1. Nous supposerons également qu'un saut donné peut être influencé par les sauts précédents.

13.4.1 Variables stochastiques

Contrairement à ce qui se passe en mécanique classique, la position x de la particule le long de l'axe n'est pas une quantité que l'on peut connaître avec certitude au temps t si l'on connaît sa position x_0 au temps t_0. C'est en fait une *variable aléatoire ou stochastique* et l'on ne peut connaître que la probabilité pour qu'elle prenne une valeur particulière x_k. Pour chaque valeur de t, il existe une certaine probabilité pour que la variable x prenne une valeur donnée x_k. Dans le cas d'une variable continue, il est commode d'introduire la notion de densité de probabilité $\mathcal{P}_1(x,t)$ au temps t. La quantité $\mathcal{P}_1(x,t)dx$ représente la probabilité pour que la variable stochastique ait une valeur comprise entre x et $x+dx$ au temps t.

Considérons l'évolution de la particule au cours du temps. Elle décrit une trajectoire que l'on ne peut prédire à l'avance. La densité de probabilité $\mathcal{P}_1(x,t)dx$ ne permet pas de caractériser complètement le processus stochastique. En effet, si la particule est en x_k au temps t_k, le saut vers le point (x_{k+1}, t_{k+1}) peut dépendre des sauts antérieurs $(x_1,t_1),(x_2,t_2),\ldots,(x_{k-1},t_{k-1})$. La densité de probabilité conjointe $\mathcal{P}_2(x_2,t_2|x_1,t_1)$, qui donne la probabilité pour que la particule soit au point x_1 au temps t_1 et au point x_2 au temps t_2 contient plus d'informations sur le processus stochastique. De même, la densité de probabilité conditionnelle $\mathcal{P}_3(x_3,t_3|x_2,t_2|x_1,t_1)$ qui donne la probabilité pour que la particule soit au point x_1 au temps t_1, au point x_2 au temps t_2 et au point x_3 au temps t_3 est encore plus riche d'informations. Par conséquent, pour définir complètement un processus stochastique, il faut connaître l'ensemble des densités de probabilités conjointes : $\mathcal{P}_1(x,t)$, $\mathcal{P}_2(x_2,t_2|x_1,t_1)$,. . ., $\mathcal{P}_n(x_n,t_n|\ldots|x_1,t_1)$, ... Ces quantités satisfont à un certain nombre de propriétés :

- $\mathcal{P}_n(x_n,t_n|\ldots|x_1,t_1) \geqslant 0$ puisque c'est une distribution de probabilité.
- $\mathcal{P}_n(x_n,t_n|\ldots|x_1,t_1)$ doit être symétrique par rapport aux permutations des couples (x_i,t_i) entre eux.
- Il y a une relation entre les probabilités conjointes d'ordre différent. Par exemple :

$$\mathcal{P}_k(x_k,t_k|\ldots|x_1,t_1) = \int \mathcal{P}_n(x_n,t_n|\ldots|x_1,t_1)\, dx_{k+1}\,\ldots\, dx_n \quad \text{pour} \quad k<n \tag{37}$$

Dans ce qui suit, nous supposerons maintenant que la séquence de temps est ordonnée, *i.e.* $t_1 \leqslant t_2 \leqslant \ldots \leqslant t_n$.

13.4.2 Processus markoviens

Les processus stochastiques peuvent être classé selon leur degré de complexité. Celle-ci est définie comme le nombre d'ordre de distributions conjointes nécessaires pour complètement déterminer le processus aléatoire.

La situation la plus simple correspond au cas où la distribution $\mathcal{P}_1(x,t)dx$ suffit pour complètement caractériser le processus. Ce dernier est alors dit *complètement aléatoire ou stochastique*. Les autres distributions de probabilité s'expriment alors en fonction de $\mathcal{P}_1(x,t)dx$. Par exemple :

$$\mathcal{P}_2(x_2,t_2|x_1,t_1) = \mathcal{P}_1(x_2,t_2)\,\mathcal{P}_1(x_1,t_1) \tag{38}$$

Dans ce cas, il n'y pas de corrélations entre deux positions. Clairement, on ne peut pas appliquer une telle hypothèse à la marche au hasard que nous avons décrite dans la section 3.6.1 puisque, dans ce cas, la position au temps t_{k+1} dépend de celle au temps t_k. Elle s'applique, par contre, pour décrire le bruit blanc d'une chaîne électronique ou l'arrivée de météorites sur la terre. Cette hypothèse n'est souvent pas réaliste pour un processus stochastique physique continu car tout évènement a généralement une cause.

La situation la plus fréquente en physique correspond aux *processus de Markov*. Ils jouent un rôle très important en physique. Dans ce cas, on suppose que le système est complètement caractérisé par la connaissance de $\mathcal{P}_1(x_1,t_1)$ et de $\mathcal{P}_2(x_2,t_2|x_1,t_1)$. Dans la pratique, il est plus commode de remplacer ces distributions par la probabilité de transition $W(x_2,t_2|x_1,t_1)$ définie par :

$$\mathcal{P}_2(x_2,t_2|x_1,t_1) = W(x_2,t_2|x_1,t_1)\,\mathcal{P}_1(x_1,t_1) \tag{39}$$

Cette définition exprime le fait que la densité de probabilité de trouver le système en (x_2,t_2) après qu'il ait été en (x_1,t_1) est égale à la densité probabilité pour qu'il soit en (x_1,t_1) multipliée par la probabilité de transition $W(x_2,t_2|x_1,t_1)$ de $(x_1,t_1) \to (x_2,t_2)$. Les relations que nous avons données pour les densités de probabilité $\mathcal{P}_n(x_n,t_n|\ldots|x_1,t_1)$ conduisent aux propriétés suivantes pour $W(x_2,t_2|x_1,t_1)$:

- $W(x_2,t_2|x_1,t_1) \geqslant 0$
- $\int W(x_2,t_2|x_1,t_1)\,dx_2 = 1$
- $\mathcal{P}_1(x_2,t_2) = \int W(x_2,t_2|x_1,t_1)\,\mathcal{P}_1(x_1,t_1)\,dx_1$

Cette dernière égalité exprime le fait que pour calculer $\mathcal{P}_1(x_2,t_2)$, il faut tenir compte de tous les x_1 possibles.

Dans un processus de Markov, la probabilité de transition d'ordre n,

$$W_n(x_n,t_n|x_{n-1},t_{n-1}|\ldots|x_1,t_1),$$

où $t_n > t_{n-1} > \ldots > t_1$, s'écrit :

$$W_n(x_n,t_n|x_{n-1},t_{n-1}|\ldots|x_1,t_1) = W(x_n,t_n|x_{n-1},t_{n-1}) \tag{40}$$

Ceci signifie que la probabilité de transition de l'état (x_{n-1},t_{n-1}) vers l'état (x_n,t_n) ne dépend pas de l'histoire du système (états (x_{n-2},t_{n-2}), . . ., (x_1,t_1)).

Les autres processus, qualifiés de non Markoviens, sont beaucoup plus complexes. Ils nécessitent la connaissance de distributions de probabilité d'ordre supérieur à deux. Nous n'aurons pas ici l'occasion de les considérer.

> ***Remarque.*** Pour illustrer la différence entre un processus Markovien et un processus non Markovien, nous allons prendre l'exemple d'un ensemble de noyaux radioactifs dont la période est de 70 ans (cela signifie qu'au bout 70 ans la moitié des noyaux auront disparu par décomposition radioactive). Parallèlement, nous prendrons une population humaine et nous supposerons que la « période » de cette population est aussi de 70 ans. Partons de 10^6 noyaux ou individus. Au bout de 70 ans il restera 500 000 noyaux et individus. Prenons 10^5 noyaux ou individus parmi la population restante. 70 ans plus tard il restera 50 000 noyaux mais il ne restera certainement pas 50 000 personnes. Dans le premier cas, nous avons affaire à un processus markovien dont l'évolution est indépendante de l'histoire du noyau. Dans le second cas, le passé de l'individu joue au contraire un rôle très important.

13.4.3 Équation de Chapman-Kolmogorov

Nous allons considérer un processus de Markov et essayer de trouver une équation pour la probabilité de transition $W(x_2, t_2|x_1, t_1)$. Pour cela, exprimons la densité probabilité d'ordre 3 en fonction de la densité de probabilité d'ordre 2 et utilisons les relations (39) et (40) :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_3(x_3, t_3|x_2, t_2|x_1, t_1) &= W_3(x_3, t_3|x_2, t_2|x_1, t_1)\, \mathcal{P}_2(x_2, t_2|x_1, t_1) \\ &= W(x_3, t_3|x_2, t_2)\, \mathcal{P}_2(x_2, t_2|x_1, t_1) \\ &= \frac{\mathcal{P}_2(x_3, t_3|x_2, t_2)\mathcal{P}_2(x_2, t_2|x_1, t_1)}{\mathcal{P}_1(x_2, t_2)}\end{aligned} \tag{41}$$

La relation qui lie $\mathcal{P}_2(x_3, t_3|x_2, t_2)$ et $\mathcal{P}_3(x_3, t_3|x_2, t_2|x_1, t_1)$ est obtenue à partir de (37) :

$$\mathcal{P}_2(x_3, t_3|x_1, t_1) = \int \mathcal{P}_3(x_3, t_3|x_2, t_2|x_1, t_1)\, dx_2 \tag{42}$$

On obtient en utilisant (41) et (39) :

$$\mathcal{P}_2(x_3, t_3|x_1, t_1) = \int W(x_3, t_3|x_2, t_2)\, W(x_2, t_2|x_1, t_1)\, \mathcal{P}_1(x_1, t_1)\, dx_2 \tag{43}$$

Ce qui donne, compte tenu de (39) :

$$\boxed{W(x_3, t_3|x_1, t_1) = \int W(x_3, t_3|x_2, t_2)\, W(x_2, t_2|x_1, t_1)\, dx_2} \tag{44}$$

Ceci n'exprime rien d'autre que le fait que la probabilité de transition de (x_1, t_1) vers (x_3, t_3) est égale au produit de la probabilité de transition de (x_1, t_1) vers (x_2, t_2) par la probabilité de transition de (x_2, t_2) vers (x_3, t_3). Comme (x_2, t_2) peut être quelconque, il faut sommer sur toutes les possibilités d'où l'intégration sur la variable x_2. Cette équation est fondamentale pour les processus markoviens. Elle est connue sous le nom d'*équation de Chapman-Kolmogorov* ou d'*équation de Smoluchowski*.

Il existe une classe particulière de processus markoviens qui jouent un rôle important en physique. Il s'agit des *processus markoviens stationnaires* qui sont définis comme ceux pour lesquels la probabilité de transition ne dépend que de la différence $t_1 - t_2$ et non du temps t_1 auquel se produit la transition :

$$W(x_2, t_2|x_1, t_1) \equiv W(x_2|x_1, t_2 - t_1) \tag{45}$$

13.5 ÉQUATION DE LANGEVIN

Nous allons revenir sur le problème du mouvement Brownien que nous avons déjà évoqué dans la section 3.6.1 lorsque nous avons introduit la distribution binomiale. Ce phénomène a été découvert en 1827 par le botaniste Robert Brown alors qu'il observait le mouvement de grains de pollen dispersés dans l'eau. Il s'aperçut que ceux-ci avaient une trajectoire très erratique mais ne put proposer une explication correcte de son observation. Einstein a donné, en 1905, l'interprétation de ce phénomène qui a pour origine les collisions des molécules du liquide sur les grains de pollen. Plus généralement, le mouvement Brownien est observé lorsqu'une particule macroscopique de petite taille (quelques microns pour fixer les idées) est immergée dans un fluide (liquide ou gaz) en équilibre thermique. Comme nous allons le voir, il existe une étroite relation entre dissipation et fluctuations ; le mouvement Brownien en est une excellente illustration. Nous allons maintenant donner quelques idées simples sur ce sujet.

Considérons une particule macroscopique de masse M (particule de Brown) immergée dans un liquide à la température T. Nous allons nous restreindre à un mouvement à une dimension car cela suffit pour introduire toutes les idées importantes tout en conservant des développements mathématiques simples. Soit $x(t)$ la position de la particule de Brown ; sa vitesse vaut $v = \dot{x} = \dfrac{dx}{dt}$. Au niveau macroscopique, elle est soumise à 2 forces :

- la première, $\mathcal{F}(t)$, provient du champ extérieur appliqué. Ce peut être, avec un signe approprié qui dépend de l'orientation de l'axe de référence, le champ de pesanteur ($\mathcal{F}(t) = Mg$, où g est l'accélération de la pesanteur ; $\mathcal{F}(t) = eE$, où e et E sont, respectivement, la charge électrique de la particule et le champ électrique appliqué, *etc.*).
- la seconde est une force de friction qui s'oppose au mouvement de la particule de Brown dans le fluide. Dans le cas d'un liquide, on peut souvent l'écrire comme étant proportionnelle à la vitesse et de direction opposée à celle-ci. Cette force de friction tend à réduire la vitesse de la particule de Brown.

Compte tenu de ces deux contributions, l'équation de Newton, qui décrit l'évolution de la particule de Brown en mécanique classique, s'écrit :

$$M\frac{dv}{dt} = \mathcal{F} - \gamma v \tag{46}$$

où la quantité γ est le coefficient de friction que nous supposerons constant.

> ***Remarque.*** Pour une particule sphérique de rayon R_B se déplaçant dans un liquide de viscosité η avec la vitesse v, on peut montrer que la force de friction $-\gamma v$ est donnée par la loi de Stockes : $-\gamma v = -6\pi\eta R_B v$.

L'équation de Newton est déterministe et ne peut décrire la trajectoire erratique de la particule de Brown. Ceci provient de ce qu'elle néglige les chocs des molécules sur la particule macroscopique. Lorsque M est très grand comparé à la masse des molécules, cet effet est bien entendu négligeable et l'équation de Newton décrit parfaitement l'évolution de la particule macroscopique. C'est le cas, par exemple, d'une bille tombant dans un liquide. Ce n'est par contre pas le cas pour un grain de pollen qui peut être dévié de manière observable lors d'une collision avec une molécule. Si les chocs ne sont pas très nombreux, le changement de direction induit peut être facilement observé au microscope : c'est ce qu'a vu le botaniste Robert Brown. Cela se traduit par une impression de marche au hasard analogue à celle que nous avons décrite dans le chapitre 3.

Une manière simple de décrire le phénomène observé consiste à partir de l'équation déterministe de Newton et à lui ajouter un terme *aléatoire* ou *stochastique* qui traduit *une partie* de l'influence des molécules du fluide sur la particule de Brown. Plus précisément, cette contribution aléatoire, $\mathsf{F}(t)$, provient des fluctuations, autour d'une valeur moyenne, de la résultante des forces des molécules s'exerçant sur la particule de Brown. Ce terme stochastique, $\mathsf{F}(t)$, est ajouté dans le second membre de l'équation de Newton et l'on obtient :

$$\boxed{M\frac{dv}{dt} = \mathcal{F} - \gamma v + \mathsf{F}(t)} \qquad (47)$$

Chaque collision entre une molécule et la particule de Brown conduit à une déflexion de cette dernière. Ces collisions sont aléatoires en position, en direction, en intensité et en temps. Compte tenu du grand nombre de molécules présentes dans le fluide, on ne peut pas prédire exactement l'effet de ces collisions sur la particule macroscopique. Par contre, on peut caractériser la force aléatoire $\mathsf{F}(t)$ par un certain nombre de propriétés statistiques. L'équation (47) n'est alors plus déterministe mais stochastique. Elle est dénommée *équation de Langevin* du nom du physicien qui l'a proposée pour la première fois en 1908. L'idée est donc de faire des hypothèses statistiques raisonnables sur la nature de la force stochastique $\mathsf{F}(t)$. C'est ce que nous allons examiner maintenant.

> ***Remarque.*** La force de friction, $-\gamma v$, provient également des molécules du fluide. En fait, la force *totale* exercée sur la particule de Brown comprend deux contributions :
> - la première est précisément la force de friction $-\gamma v$. Elle représente la partie lentement variable dans l'espace et dans le temps de la force totale.
> - la seconde est la force aléatoire $\mathsf{F}(t)$ que l'on obtient en soustrayant la force de friction de la force totale. Elle représente donc les fluctuations de la force totale autour de sa valeur moyenne.

Nous allons considérer un ensemble de systèmes pour lesquels les propriétés macroscopiques sont identiques.

Les moyennes que nous prendrons sont définies sur un ensemble de systèmes identiques au niveau macroscopique (macroétats). Chaque système est dans le même macroétat mais dans un micro-état différent. Les hypothèses que l'on peut faire sur $\mathsf{F}(t)$ sont les suivantes :

- Le fluide étant supposé isotrope, il n'y a pas de direction privilégiée dans l'espace et la force $\mathsf{F}(t)$ doit être en nulle moyenne $<\mathsf{F}(\mathsf{t})>= 0$. On appellera cette moyenne le moment d'ordre 1 de $\mathsf{F}(t)$.
- On suppose que la corrélation entre deux collisions se produisant l'une à t_1, l'autre à t_2 est nulle dès que la différence $t_1 - t_2$ est supérieure à la durée de la collision τ_c. Par conséquent, on peut écrire, pour le moment d'ordre 2 de F :

$$<\mathsf{F}(t_1)\mathsf{F}(t_2)>= \phi(t_1 - t_2) \tag{48}$$

où $\phi(t_1 - t_2)$ est une fonction très piquée autour de $t_1 - t_2 = 0$. Sa valeur est pratiquement nulle dès que $|t_1 - t_2|$ diffère notablement de τ_c. Nous ferons une hypothèse de plus, à savoir que le processus est gaussien. C'est une hypothèse très raisonnable lorsqu'il y a un grand nombre de collisions, ce qui est le cas (*cf.* section 3.6.2). Pour cette distribution, les moments d'ordre supérieurs peuvent tous être exprimés en fonction des deux premiers moments que nous venons de définir.

Pour simplifier les évaluations ultérieures, tout en ne perdant rien des idées physiques, il est commode de supposer que la fonction de corrélation (48) est une distribution de Dirac. Cette approximation est excellente dès que l'on considère des temps supérieurs à τ_c, ce qui est le cas ici. La fonction de corrélation peut s'écrire sous la forme :

$$<\mathsf{F}(t_1)\mathsf{F}(t_2)>= C\delta(t_1 - t_2) \tag{49}$$

où C est une constante. Les hypothèses introduites ci-dessus vont nous permettre d'utiliser facilement l'équation de Langevin. Nous allons, dans la suite, supposer qu'il n'y a pas de champ extérieur appliqué ($\mathcal{F}(t) = 0$).

Pour résoudre l'équation de Langevin avec les hypothèses qui viennent d'être faites, nous allons l'écrire sous la forme suivante :

$$M\frac{dv}{dt} + \gamma v = \mathsf{F}(t) \tag{50}$$

La solution générale de cette équation différentielle s'obtient en deux étapes. Dans la première, on cherche la solution de l'équation différentielle sans second membre. Celle-ci est $K\exp(-\frac{\gamma}{M}t)$. Dans une deuxième étape, on fait « varier » la constante K. Tous calculs faits, on obtient pour la solution générale :

$$v(t) = \int_0^t e^{-\frac{\gamma}{M}(t-\tau)}\mathsf{F}(\tau)\,d\tau + v(0)e^{-\frac{\gamma}{M}t} \tag{51}$$

Le deuxième terme décroît très vite en fonction du temps si bien que sa contribution est négligeable dès que $t \gg M/\gamma$. Dans ce qui suit, nous le négligerons car nous nous intéresserons aux quantités physiques pour des temps nettement supérieurs. Calculons,

grâce à cette expression, l'énergie cinétique moyenne $< \frac{1}{2} M v(t)^2 >$ de la particule de Brown :

$$
\begin{aligned}
<\frac{Mv(t)^2}{2}> &= \frac{M}{2}\left\langle \int_0^t e^{-\frac{\gamma}{M}(t-\tau)} \mathsf{F}(\tau)\, d\tau \int_0^t e^{-\frac{\gamma}{M}(t-\tau')} \mathsf{F}(\tau')\, d\tau' \right\rangle \\
&= \frac{M}{2}\left\langle \int_0^t \int_0^t e^{-\frac{\gamma}{M}(t-\tau)} \mathsf{F}(\tau)\, e^{-\frac{\gamma}{M}(t-\tau')} \mathsf{F}(\tau')\, d\tau\, d\tau' \right\rangle \qquad (52)
\end{aligned}
$$

Elle doit, bien entendu, être évaluée au même temps t. Cette expression fait intervenir le moment d'ordre 2 de F. La moyenne sur l'ensemble des macroétats (donc sur des systèmes différents ayant les mêmes propriétés macroscopiques) et l'intégration sur le temps sont deux opérations indépendantes que l'on peut permuter. On obtient alors :

$$
<\frac{1}{2} M v(t)^2> = \frac{M}{2} e^{-2\frac{\gamma}{M}t} \int_0^t \int_0^t e^{\frac{\gamma}{M}(\tau+\tau')} \left\langle \mathsf{F}(\tau)\, \mathsf{F}(\tau') \right\rangle d\tau\, d\tau' \qquad (53)
$$

Soit, en utilisant l'expression (48) de la fonction de corrélation pour effectuer l'une des intégrations sur le temps :

$$
\begin{aligned}
<\frac{1}{2} M v(t)^2> &= C \frac{M}{2} e^{-2\frac{\gamma}{M}t} \int_0^t \int_0^t e^{\frac{\gamma}{M}(\tau+\tau')} \delta(\tau-\tau')\, d\tau\, d\tau' \\
&= C \frac{M}{2} e^{-2\frac{\gamma}{M}t} \int_0^t e^{2\frac{\gamma}{M}\tau}\, d\tau = C\frac{M^2}{4\gamma}\left(1 - e^{-2\frac{\gamma}{M}t}\right) \qquad (54)
\end{aligned}
$$

Pour les grandes valeurs de t qui nous intéressent ici ($t \gg M/\gamma$), on atteint un état stationnaire ($e^{-2\frac{\gamma}{M}t} \rightarrow 0$) et :

$$
<\frac{1}{2} M v(t)^2> = C \frac{M^2}{4\gamma} \qquad (55)
$$

Ce résultat a été obtenu avec l'équation de Langevin. Nous allons maintenant utiliser le fait que la particule de Brown est en équilibre statistique avec les molécules du milieu qui jouent le rôle d'un thermostat à la température T. Comme nous n'avons pas d'énergie potentielle et que le système a un seul degré de liberté, on peut lui appliquer le théorème d'équipartition de l'énergie. On trouve alors :

$$
<\frac{1}{2} M v(t)^2> = \frac{1}{2} kT \qquad (56)
$$

Soit, en comparant (55) et (56) :

$$
C = \frac{2\gamma}{M^2} kT \qquad (57)
$$

La constante C, qui caractérise les fluctuations du système car elle entre dans la fonction de corrélation, est directement reliée, par l'équation ci-dessus, au coefficient de friction γ. Ce dernier caractérise la dissipation du système. L'équation (57) exprime le lien profond qui existe entre la dissipation et les fluctuations du système. C'est une forme

particulière d'un principe plus général connu sous le nom de *théorème de fluctuation-dissipation*. Ce dernier exprime le fait que si l'on observe de la dissipation dans un système, on doit observer des fluctuations. De même, l'observation de fluctuations pour les variables collectives d'un système complexe implique l'existence de dissipation. En fait, la dissipation n'est rien d'autre qu'un transfert irréversible d'énergie des degrés de libertés collectifs ou macroscopiques vers les degrés de liberté internes qui sont en grand nombre et que l'on ne décrit pas explicitement.

Nous allons maintenant étudier les propriétés liées au déplacement effectué par la particule de Brown. Si celle-ci est en $x = 0$ au temps $t = 0$, on a, par raison de symétrie, $< x >= 0$ en l'absence de champ extérieur puisque la probabilité d'aller à gauche est égale à celle d'aller à droite. Calculons les fluctuations autour de cette valeur moyenne. Puisque $<x>= 0$, celles-ci se réduisent au calcul de $<x^2>$. Pour cela, nous allons partir de l'équation de Langevin sans champ extérieur ($\mathcal{F} = 0$) et multiplier chaque terme de celle-ci par x. On obtient :

$$Mx\frac{d\dot{x}}{dt} = M\left[\frac{d}{dt}(x\dot{x}) - \dot{x}^2\right] = -\gamma x\dot{x} + x\mathsf{F}(t) \tag{58}$$

Prenons la moyenne de chacun des termes :

$$M\left\langle x\frac{d\dot{x}}{dt}\right\rangle = M\frac{d}{dt}\langle x\dot{x}\rangle - M\left\langle \dot{x}^2\right\rangle = -\gamma\langle x\dot{x}\rangle + \langle x\mathsf{F}(t)\rangle \tag{59}$$

Les quantités x et $\mathsf{F}(t)$ ne sont pas corrélées, donc $\langle x\mathsf{F}(t)\rangle = \langle x\rangle\langle \mathsf{F}(t)\rangle = 0$. D'autre part, le théorème d'équipartition de l'énergie donne (*cf.* (56)) $\mathrm{M}\left\langle \dot{x}^2\right\rangle = kT$. Par conséquent :

$$M\frac{d}{dt}\langle x\dot{x}\rangle = kT - \gamma\langle x\dot{x}\rangle \qquad \Longrightarrow \qquad M\frac{d}{dt}\langle x\dot{x}\rangle + \gamma\langle x\dot{x}\rangle = kT \tag{60}$$

C'est une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants pour la variable $z = \langle x\dot{x}\rangle$. La solution est la somme de la solution générale de l'équation sans second membre ($A\exp(-\gamma t/M)$) et d'une solution particulière de l'équation avec second membre (kT/γ). Donc :

$$\langle x\dot{x}\rangle = \frac{1}{2}\frac{d}{dt}\left\langle x^2\right\rangle = Ae^{-\gamma t/M} + \frac{kT}{\gamma} \tag{61}$$

Au temps $t = 0$, $x = 0$. Donc $A = -\dfrac{kT}{\gamma}$ et :

$$\frac{d}{dt}\left\langle x^2\right\rangle = \frac{2kT}{\gamma}\left(1 - e^{-\gamma t/M}\right) \tag{62}$$

En intégrant encore une fois et en tenant compte que $\left\langle x^2\right\rangle = 0$ pour $t = 0$, on obtient :

$$\left\langle x^2\right\rangle = \frac{2kT}{\gamma}\left[t - \frac{M}{\gamma}\left(1 - e^{-\gamma t/M}\right)\right] \tag{63}$$

Nous allons maintenant nous intéresser aux temps $t \gg M/\gamma$. Dans ce cas :

$$\left\langle x^2\right\rangle = \frac{2kT}{\gamma}t \tag{64}$$

La particule de Brown « diffuse » dans le milieu. Ainsi, nous avons affaire à un processus de diffusion caractérisé par la constante D :

$$D = \frac{kT}{\gamma} \tag{65}$$

Cette relation s'appelle la *relation d'Einstein*. Elle relie le coefficient de diffusion D au coefficient de friction γ.

Pour une particule de Brown sphérique plongée dans un liquide de viscosité η, le coefficient de friction est donné par la formule de Stockes (*cf.* remarque plus haut) : $\gamma = 6\pi\eta R_B$. Par conséquent :

$$\langle x^2 \rangle = \frac{kT}{3\pi\eta R_B} t \tag{66}$$

En 1908, Jean Perrin a mesuré cette quantité. Connaissant la taille (R_B) de la particule et la viscosité η du liquide, il en a déduit la valeur de la constante de Boltzmann k. À partir de la valeur expérimentale de la constante des gaz parfaits R, il a pu ainsi calculer le nombre d'Avogadro $\mathcal{N}$ par la relation $\mathcal{N} = R/k$.

13.6 ÉQUATIONS MAÎTRESSES

Les équations maîtresses donnent une approche assez intuitive de certains phénomènes irréversibles qui résultent de processus markoviens stationnaires. Nous allons donner ici quelques notions sur ce sujet. Dans une première étape, nous allons nous limiter à des systèmes dont les états quantiques sont discrets. Nous verrons ensuite comment on peut généraliser l'équation maîtresse obtenue au cas continu.

13.6.1 Équation maîtresse pour un système isolé

Considérons un système macroscopique *isolé*. Même s'ils sont discrets, ses niveaux d'énergie sont pratiquement continus (*cf.* niveaux d'énergie dans une boîte cubique pour de grands nombres quantiques, section 2.1.3). Il existe toujours des interactions résiduelles qui, pour aussi faibles qu'elles soient, induisent des transitions entre des niveaux voisins. C'est ce qui permet d'ailleurs au système d'explorer l'ensemble de la partie de l'espace de phase qui lui est accessible. Considérons deux micro-états r et s. Pour des intervalles de temps macroscopiquement courts mais microscopiquement longs, on peut définir une probabilité de transition de r vers s, $W_{r\to s}$, ou de s vers r, $W_{s\to r}$. Ces probabilités ne seront différentes de zéro que si l'énergie est conservée ($E_r = E_s$) à δE près, où δE représente l'incertitude quantique liée au fait que ce processus dure un temps fini δt. Celle-ci provient du principe d'incertitude de Heisenberg ($\delta E\, \delta t > \approx \hbar$). La mécanique quantique impose[1] aussi que :

$$W_{r\to s} = W_{s\to r} \tag{67}$$

1. Ceci provient de ce que les transitions entre les microétats r et s résultent d'un opérateur $\hat{H}_i$ qui est hermitien. Pour un couplage faible, on peut montrer que la probabilité de transition est proportionnelle à un élément de matrice : $W_{rs} \propto |< s |\, \hat{H}_i \,| r >|^2 = < s |\, \hat{H}_i \,| r >^* < s |\, \hat{H}_i \,| r >$. Comme l'opérateur $\hat{H}_i$ est hermitien ($\hat{H}_i = \hat{H}_i^+$), on en déduit immédiatement l'équation (67) (*cf.* Physique quantique, mêmes auteurs, même éditeur).

C'est le principe dit de *réversibilité microscopique* ou de *microréversibilité*. Soit $P_r(t)$ la probabilité de trouver le système dans le micro-état r au temps t. Par suite des transitions de r vers tous les autres micro-états satisfaisant à la conservation de l'énergie, la diminution de $P_r(t)$ par unité de temps vaut $\sum_{s\neq r} P_r W_{r\to s}$. La somme porte sur tous les micro-états autres que r mais seuls ceux pour lesquels $E_r = E_s$ à δE près contribuent puisque $W_{r\to s} = 0$ dans les autres cas. De même, le micro-état r est peuplé par toutes les transitions d'un micro-état s quelconque vers r. L'augmentation de $P_r(t)$ par unité de temps vaut $\sum_{s\neq r} P_s W_{s\to r}$. Le bilan global s'écrit par conséquent :

$$\frac{dP_r}{dt} = \sum_{s\neq r} P_s W_{s\to r} - \sum_{s\neq r} P_r W_{r\to s} = \sum_{s\neq r} (P_s W_{s\to r} - P_r W_{r\to s}) \qquad (68)$$

On appelle cette équation une *équation maîtresse*. Nous l'avons établie pour un micro-état r particulier. Il y aura donc autant d'équations maîtresses que de micro-états du système, c'est à dire un nombre considérable. De plus, ces équations différentielles sont couplées entre-elles. Elles ne sont donc applicables que dans des cas simples ou lorsqu'un nombre restreint de micro-états entrent en jeu. Signalons enfin que, comme pour l'équation d'Euler introduite plus haut, certaines quantités doivent être définies par ailleurs. C'est le cas des probabilités de transition, $W_{r\to s}$, qu'il faut calculer à l'aide d'un modèle approprié.

À la différence de l'équation de Newton en mécanique classique, ou de l'équation de Schrödinger en mécanique quantique, l'équation maîtresse n'est pas invariante par renversement du temps. En effet, c'est une équation différentielle du premier ordre et le changement $t \to -t$ conduit à $\frac{dP_r}{dt} \to -\frac{dP_r}{dt}$. L'équation maîtresse décrit donc une évolution *irréversible* du système. Nous l'avons déduite de manière intuitive mais on peut, moyennant certaines hypothèses, la déduire de l'équation de Schrödinger.

13.6.2 Application aux ensembles microcanoniques et canoniques

Nous allons maintenant considérer un système en équilibre thermique. Dans ce cas, $\frac{dP_r}{dt} = 0$. Ceci conduit à l'équation :

$$P_r W_{r\to s} = P_s W_{s\to r} \qquad (69)$$

que l'on appelle *principe de la balance détaillée*.

Pour un ensemble de systèmes isolés en équilibre thermique (ensemble microcanonique), on a équiprobabilité des micro-états ($P_r = P_s = P$ quel que soit r et s), par conséquent :

$$W_{r\to s} = W_{s\to r} \qquad (70)$$

on retrouve l'égalité (67), *i.e.* le principe de réversibilité microscopique. Notons que (70) est une condition nécessaire à l'équilibre mais qu'elle n'est pas suffisante.

Pour un ensemble de systèmes en équilibre avec un thermostat à la température T (ensemble canonique), on a $P_r = \exp(-\beta E_r)$. Le principe de balance détaillée s'écrit alors :

$$\frac{W_{r\to s}}{W_{s\to r}} = \exp\left[\beta(E_r - E_s)\right] \tag{71}$$

Il peut paraître étrange que l'on trouve, à l'équilibre, un résultat différent de l'équation (70). Ceci provient de ce que le principe de microréversibilité (67) s'applique pour un système isolé. Ce n'est pas le cas pour un système $\mathcal{S}$ en contact avec un thermostat. Par contre, $\mathcal{S}$ et le thermostat constituent un système isolé. Si $\mathcal{S}$ est dans un micro-état r, le thermostat est dans un micro-état r'. Une transition vers l'état s se traduit par une transition du thermostat vers le micro-état s' et l'on doit avoir, si E'_r et E'_s sont respectivement l'énergie des micro-états r' et s' : $E_r + E'_{r'} = E_s + E'_{s'}$ à δE près. Le principe de microréversibilité s'écrit alors :

$$W_{rr'\to ss'} = W_{ss'\to rr'} \tag{72}$$

Il n'y a donc pas contradiction avec l'équation (67) qui n'est valable que pour un système isolé.

13.6.3 Évolution vers l'équilibre d'un système isolé

Nous allons maintenant utiliser l'équation maîtresse pour étudier la variation d'entropie d'un système isolé qui évolue vers l'équilibre. L'entropie du système est donnée par :

$$S = -k \sum_r P_r \operatorname{Log} P_r \tag{73}$$

La variation d'entropie par unité de temps vaut :

$$\frac{dS}{dt} = -k \sum_r \left(\frac{dP_r}{dt} \operatorname{Log} P_r + \frac{dP_r}{dt} \right) \tag{74}$$

soit, en tenant compte de (68) :

$$\frac{dS}{dt} = k \left[\sum_r \sum_s (P_r W_{r\to s} - P_s W_{s\to r}) \operatorname{Log} P_r + \sum_r \frac{dP_r}{dt} \right] \tag{75}$$

En utilisant :

$$\sum_r \frac{dP_r}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_r P_r = \frac{d}{dt} 1 = 0 \tag{76}$$

et le principe de microréversibilité (67), on obtient :

$$\frac{dS}{dt} = k \sum_r \sum_s W_{r\to s} (P_r - P_s) \operatorname{Log} P_r \tag{77}$$

On peut interchanger le nom des indices r et s, ce qui donne :

$$\frac{dS}{dt} = k \sum_s \sum_r W_{s \to r} (P_s - P_r) \operatorname{Log} P_s \tag{78}$$

et ajouter les équations (77) et (78). On obtient alors :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} \sum_r \sum_s W_{r \to s} (P_r - P_s) (\operatorname{Log} P_r - \operatorname{Log} P_s) \tag{79}$$

Le produit $(P_r - P_s)(\operatorname{Log} P_r - \operatorname{Log} P_s)$ est toujours positif. En effet, si $P_r > P_s$ on a $\operatorname{Log} P_r > \operatorname{Log} P_s$, ce qui signifie que $(P_r - P_s)$ et $(\operatorname{Log} P_r - \operatorname{Log} P_s)$ sont toujours du même signe. Par conséquent, au cours de l'évolution du système :

$$\frac{dS}{dt} \geqslant 0 \tag{80}$$

On retrouve ainsi le deuxième principe de la thermodynamique à partir de l'équation maîtresse et du principe de microréversibilité.

13.6.4 Équation maîtresse pour une variable continue

Pour donner quelques idées sur l'équation maîtresse d'une variable continue, nous allons considérer le problème d'une marche au hasard à une dimension. Ce problème a été déjà discuté lors de la présentation de l'équation de Langevin et correspond au problème du mouvement Brownien. Nous désignerons par $x(t)$ la position de la particule sur l'axe des x au temps t. Soit $f(x,t)\,dx$ la probabilité par unité de temps pour que la particule se trouve entre x et $x + dx$ au temps t. La fonction de probabilité est bien sûr normalisée :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x,t)\,dx = 1 \tag{81}$$

Introduisons la quantité $W(x \to x')$ qui représente la probabilité de transition par unité de temps et par unité de longueur pour que la particule de Brown passe de x en x'. Ainsi, $W(x \to x')\,dx'\,dt$ représente la probabilité pour que la particule, initialement au point x au temps t, soit entre x' et $x' + dx'$ au temps $t + dt$. Le processus étant supposé markovien, cette probabilité est indépendante de l'histoire de la particule et ne dépend que de x et de x'.

Par le même raisonnement que celui qui nous a conduit à l'équation maîtresse pour des variables discrètes, on obtient pour la variable continue x :

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[f(x',t) W(x' \to x) - f(x,t) W(x \to x') \right] dx' \tag{82}$$

Le premier terme entre crochets représente le nombre de particules par unité de temps qui arrivent en x (terme de gain) alors que le second terme représente le nombre de particules par unité de temps qui quittent x (terme de perte). Le point x' pouvant a priori être quelconque, il faut intégrer sur toutes les valeurs de x'.

13.7 ÉQUATION DE FOKKER–PLANCK

L'équation maîtresse décrivant le mouvement d'une particule de Brown est difficile à résoudre sous cette forme. Nous allons maintenant montrer que, moyennant quelques hypothèses simplificatrices, on peut obtenir une équation aux dérivées partielles pour la distribution de probabilité $\mathcal{P}(x,t)$. Partons pour cela de l'identité suivante :

$$\mathcal{P}(x, t+\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(x, t+\tau|x', t)\, \mathcal{P}(x', t)\, dx' \tag{83}$$

qui relie la distribution de probabilité $\mathcal{P}(x', t)$au temps t, à $\mathcal{P}(x, t+\tau)$ au temps $t+\tau$. Nous supposerons que $\tau \geqslant 0$ et que cette quantité est macroscopiquement petite tout en restant microscopiquement grande. Cette équation exprime le fait que l'on peut atteindre le point x au temps $t+\tau$ à partir de n'importe quel point x' au temps t ; c'est la raison pour laquelle on intègre sur la variable x'. La quantité $W(x, t+\tau|x', t)$ représente la probabilité de transition de l'état (x', t) à l'état $(x, t+\tau)$. En utilisant les propriétés de la distribution de Dirac (*cf.* section 12.3), on peut écrire l'identité suivante :

$$W(x, t+\tau|x', t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-y)\, W(y, t+\tau|x', t)\, dy \tag{84}$$

Pour obtenir l'équation cherchée, l'idée est de développer la distribution de Dirac autour de $x' - x$. On trouve :

$$\begin{aligned} \delta(y-x) &= \delta(x'-x+y-x') = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(y-x')^n}{n!} \left(\frac{\partial}{\partial x'}\right)^n \delta(x'-x) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(y-x')^n}{n!} \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \delta(x'-x) \end{aligned} \tag{85}$$

Ceci nous permet d'écrire (84) sous la forme :

$$\begin{aligned} W\,(x, t+\tau|x', t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(y-x')^n}{n!} \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \delta(x'-x)\, W(y, t+\tau|x', t)\, dy \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \int_{-\infty}^{+\infty} (y-x')^n\, \delta(x'-x)\, W(y, t+\tau|x', t)\, dy \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \left[\int_{-\infty}^{+\infty} (y-x')^n\, W(y, t+\tau|x', t)\, dy\right] \delta(x'-x) \end{aligned} \tag{86}$$

Nous allons définir les moments d'ordre n de la quantité $(y - x')$ par :

$$M_n(x', t, \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} (y-x')^n\, W(y, t+\tau|x', t)\, dy \tag{87}$$

On a : $M_n(x', t, \tau)\,\delta(x' - x) = M_n(x, t, \tau)\,\delta(x - x')$. Ceci permet d'écrire (86) sous la forme :

$$W(x, t + \tau | x', t) = \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n M_n(x, t, \tau)\right] \delta(x - x') \tag{88}$$

Insérons maintenant cette expression dans (83) et intégrons par rapport à x'. On obtient, en utilisant les propriétés de la distribution de Dirac et en se souvenant que τ est infiniment petit au sens macroscopique :

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}(x, t + \tau) &= \mathcal{P}(x, t) + \frac{\partial \mathcal{P}(x, t)}{\partial t}\tau + \mathcal{O}(\tau^2) \\
&= \mathcal{P}(x, t) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n M_n(x, t, \tau) \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P}(x', t)\,\delta(x - x')\,dx' \\
&= \mathcal{P}(x, t) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n [M_n(x, t, \tau)\,\mathcal{P}(x, t)] \qquad (89)
\end{aligned}$$

(la première ligne est le développement de $\mathcal{P}(x, t + \tau)$, les deux suivantes proviennent de (88)). Jusqu'ici, nous ne savons rien sur les moments $M_n(x, t, \tau)$. La quantité τ étant infiniment petite, on peut développer ceux-ci jusqu'au premier ordre :

$$\frac{M_n(x, t, \tau)}{n!} = \mathsf{D}^{(n)}(x, t)\tau + \mathcal{O}(\tau^2) \tag{90}$$

Il n'y a pas de terme constant car, pour $\tau = 0$, la probabilité de transition vaut $W(x, t|x', t) = \delta(x - x')$ (rappelons qu'elle est normalisée). Ces considérations permettent d'écrire l'équation (89) sous la forme :

$$\frac{\partial \mathcal{P}(x, t)}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \mathsf{D}^{(n)}(x, t)\,\mathcal{P}(x, t) \tag{91}$$

L'expression ci-dessus s'appelle le *développement de Kramers–Moyal*. Pour les processus markoviens qui nous intéressent, les coefficients $\mathsf{D}^{(n)}$ ne dépendent pas de l'histoire du système. La question est maintenant de savoir à quel ordre on doit stopper la série du second membre de l'équation (91). La réponse est donnée par le *théorème de Pawula* qui dit que lorsque la probabilité de transition est toujours positive, ce qui est le cas ici, les moments d'ordre supérieurs à deux sont soit tous nuls soit tous différents de zéro. Pour les cas qui nous intéressent ici (processus Markoviens stationnaires), les moments d'ordre un et deux sont une approximation suffisante. On obtient alors l'*équation Fokker–Planck* :

$$\boxed{\frac{\partial \mathcal{P}(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left[\mathsf{D}^{(1)}\mathcal{P}(x, t)\right] + \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[\mathsf{D}^{(2)}\mathcal{P}(x, t)\right]} \tag{92}$$

Le coefficient $\mathsf{D}^{(1)}$ s'appelle le coefficient de dérive et $\mathsf{D}^{(2)}$ le coefficient de diffusion. Ce type d'équation décrit un processus stochastique dans lequel la valeur moyenne de x se déplace au cours du temps et dont la distribution de probabilité s'élargit.

Exemple. Un bon exemple pour illustrer le type de phénomène physique que décrit l'équation de Fokker-Planck est celui d'une goutte de colorant que l'on dépose à la surface d'une rivière. On observe que la tache colorée s'élargit au cours du temps et que son centre se déplace sous l'effet du courant de la rivière qui joue le rôle de champ extérieur. Le phénomène de diffusion est décrit par le terme $\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}\left[\mathsf{D}^{(2)}\mathcal{P}(x,t)\right]$ alors que la dérive de la goutte de colorant est décrite par le terme $-\dfrac{\partial}{\partial x}\left[\mathsf{D}^{(1)}\mathcal{P}(x,t)\right]$.

Lorsque la force de dérive est nulle, on a seulement un phénomène de diffusion décrit par l'équation classique :

$$\frac{\partial \mathcal{P}(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[\mathsf{D}^{(2)}\mathcal{P}(x,t)\right] \tag{93}$$

appelée *équation de diffusion*.

Le raisonnement que nous avons tenu pour la distribution de probabilité de la particule de Brown aurait pu être fait pour la distribution de vitesse de cette particule. Dans ce cas, on aurait obtenu une équation de Fokker–Planck pour la distribution de probabilité $\mathcal{P}(v,t)$:

$$\frac{\partial \mathcal{P}(v,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial v}\left[\mathsf{D}_v^{(1)}\mathcal{P}(v,t)\right] + \frac{\partial^2}{\partial v^2}\left[\mathsf{D}_v^{(2)}\mathcal{P}(v,t)\right] \tag{94}$$

où les coefficients de dérives et de diffusion, $\mathsf{D}_v^{(1)}$ et $\mathsf{D}_v^{(2)}$, sont maintenant associés à l'espace des vitesses.

Les coefficients de dérive et de diffusion sont des quantités mathématiques mais rien ne permet d'en fixer la valeur. Pour le faire, il faut prendre en compte la physique du problème ; c'est ce que nous allons faire maintenant dans le cas du mouvement brownien unidimensionel.

Nous allons étudier le problème lié à la vitesse d'une particule de Brown en utilisant les résultats obtenus avec l'équation de Langevin. Pour cela, nous allons d'abord montrer que la valeur moyenne, prise sur un ensemble, d'une quantité physique $g(v)$ s'exprime en fonction de la probabilité de transition d'un état de vitesse v_0 au temps $t = 0$ vers un état de vitesse v au temps t. Rappelons la définition de la valeur moyenne de $g(v)$:

$$<g(v)>= \int g(v)\, \mathcal{P}_2(v,t|v_0,0)\, dv \tag{95}$$

Considérons maintenant le cas où, au temps $t = 0$, la particule a la vitesse $v = v_0$. Cela signifie que $\mathcal{P}(v',0) = \delta(v' - v_0)$ puisque $\mathcal{P}(v',t)$ est normalisée à l'unité. Compte tenu de (39), on peut écrire (95) sous la forme :

$$\begin{aligned} <g(v)> &= \int g(v)\, W(v,t|v',0)\, \mathcal{P}(v',0)\, dv \\ &= \int g(v)\, W(v,t|v',0)\, \delta(v' - v_0)\, dv \\ &= \int g(v)\, W(v,t|v_0,0)\, dv \end{aligned} \tag{96}$$

Pour passer de la deuxième à la troisième ligne de l'expression ci-dessus, nous avons utilisé la relation (12.21). La valeur moyenne $<g(v)>$ s'exprime en fonction de la probabilité de transition $W(v, t|v_0, 0)$ mais ceci n'est vrai que parce qu'au temps $t = 0$, $v = v_0$.

La recherche des solutions de l'équation de Fokker Planck est complexe. Si l'on a $x = 0$ pour $t = 0$ ($P(x, 0) = \delta(x)$), la solution est une gaussienne qui s'élargit au cours du temps. Une gaussienne est complètement déterminée par sa valeur moyenne $<x>$ et par sa variance $\sigma^2 =<x^2> - <x>^2$. Son expression normalisée est :

$$P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(\frac{(x- <x>)^2}{2\sigma^2}\right) \tag{97}$$

Calculons, à l'aide de l'équation de Fokker Planck, les quantités $<x>$ et $<x^2>$. Pour cela, multiplions les deux membres de l'équation de Fokker Planck par x et intégrons sur tout l'espace. Comme nous l'avons signalé plus haut, nous supposerons, pour alléger les notations, que $\int \cdots dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots dx$. Pour évaluer les intégrales définies, nous tiendrons compte du fait que $P(x, t)$, ainsi que toutes ses dérivées, tendent vers zéro lorsque $x \to \pm\infty$ plus vite que tout polynôme en x. Cette condition assure que tous les moments de x sont finis. Nous supposerons de plus que les coefficients $D^{(1)}$ et $D^{(2)}$ sont des constantes. On obtient alors :

$$\int x\frac{\partial P}{\partial t}\, dx = -D^{(1)} \int x\frac{\partial P}{\partial x} dx + D^{(2)} \int x\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} dx \tag{98}$$

Le membre de gauche s'écrit :

$$\int x\frac{\partial P}{\partial t}\, dx = \frac{\partial}{\partial t} \int xP\, dx = \frac{\partial}{\partial t} <x>= \frac{d}{dt} <x> \tag{99}$$

L'intégrale du premier terme du membre de droite s'écrit, après intégration par parties :

$$\int x\frac{\partial P}{\partial x} dx = \int \frac{\partial}{\partial x}(xP)\, dx - \int P\, dx = [xP]_{-\infty}^{+\infty} - 1 = -1 \tag{100}$$

L'intégrale du deuxième membre vaut :

$$\int x\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}\, dx = \int \frac{\partial}{\partial x}\left(x\frac{\partial P}{\partial x}\right) dx - \int \frac{\partial P}{\partial x}\, dx = \left[x\frac{\partial P}{\partial x}\right]_{-\infty}^{+\infty} - [P]_{-\infty}^{+\infty} = 0 \tag{101}$$

En regroupant les termes, on trouve :

$$\frac{d}{dt} <x>= D^{(1)} \quad \Longrightarrow \quad <x>= D^{(1)} t \tag{102}$$

L'intégration a été faite en tenant compte de la condition initiale ($t = 0$, $x = 0$). La valeur moyenne s'éloigne de la valeur initiale proportionnellement au temps. La quantité $D^{(1)}$ a la dimension d'une vitesse. C'est la *vitesse de dérive*.

Procédons de la même manière pour $<x^2>$. On a :

$$\int x^2 \frac{\partial P}{\partial t}\, dx = -D^{(1)} \int x^2 \frac{\partial P}{\partial x}\, dx + D^{(2)} \int x^2 \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}\, dx = \frac{d}{dt} <x^2> \tag{103}$$

En suivant les mêmes étapes que précédemment, on a :

$$\int x^2 \frac{\partial P}{\partial x}\, dx = \int \frac{\partial}{\partial x}\left(x^2 P\right)\, dx - \int 2xP\, dx = \left[x^2 P\right]_{-\infty}^{+\infty} - 2 <x>= -2 <x> \tag{104}$$

et :

$$\begin{aligned} \int x^2 \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}\, dx &= \int \frac{\partial}{\partial x}\left(x^2 \frac{\partial P}{\partial x}\right) dx - \int 2x \frac{\partial P}{\partial x}\, dx \\ &= \left[x^2 \frac{\partial P}{\partial x}\right]_{-\infty}^{+\infty} - \int 2 \frac{\partial}{\partial x}(Px)\, dx + \int 2P\, dx = 2 \end{aligned} \tag{105}$$

En regroupant les termes on obtient :

$$\frac{d}{dt} <x^2>= 2D^{(1)} <x> +2D^{(2)} \tag{106}$$

Comme $<x>= D^{(1)}t$, cela conduit à :

$$\frac{d}{dt} <x^2>= 2\left(D^{(1)}\right)^2 t + 2D^{(2)} \tag{107}$$

Soit, après intégration et en tenant compte des conditions initiales :

$$<x^2>= \left(D^{(1)}\right)^2 t^2 + 2D^{(2)}t =<x>^2 +2D^{(2)}t$$

D'où, pour la variance $\sigma^2 =<x^2> - <x>^2$:

$$\sigma^2 = 2D^{(2)}t \tag{108}$$

La solution de l'équation de Fokker Planck, avec les conditions initiales citées plus haut s'écrit :

$$P(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D^{(2)}t}} \exp\left[-\frac{(x - D^{(1)}t)^2}{4D^{(2)}t}\right] \tag{109}$$

On vérifie que lorsque $t \to 0$, $P(x,t) \to \delta(x)$.

13.8 L'ÉQUATION DE KRAMERS-CHANDRASEKHAR

De nombreux systèmes physiques sont le siège de phénomènes collectifs. Ceux-ci correspondent à un mouvement cohérent des particules qui le constituent. C'est le cas, par exemple, du noyau atomique qui est constitué de protons et de neutrons. On peut, dans certaines conditions, considérer le noyau comme une goutte de liquide nucléaire. Celle-ci peut se déformer de diverses manières selon les excitations qui sont mises en jeu. Une des plus connues conduit au phénomène de fission, *i.e.* à la cassure du noyau en deux morceaux. Le phénomène de fission est celui qui permet de produire de l'énergie dans les réacteurs nucléaires. Généralement, les degrés de liberté collectifs associés à ces phénomènes cohérents ont une variation lente en fonction du temps comparée à celle des degrés de liberté, dits intrinsèques ou internes, qui sont associés au mouvement individuel des particules.

Il est important d'être capable de décrire l'évolution de ces degrés de liberté collectifs car ils sont associés à la physique que l'on observe. La difficulté provient de ce qu'ils sont couplés aux degrés de liberté intrinsèques qui sont très nombreux et varient très rapidement. Lorsque le couplage est faible et lorsque les échelles de temps sont suffisamment différentes, il est possible de déduire une équation de transport dans l'espace de phase des degrés de liberté collectifs connue sous le nom d'*équation de Kramers-Chandrasekhar*. Nous allons en donner l'essence sans entrer dans les détails de ce sujet qui nécessite des développements qui vont bien au-delà de ce cours élémentaire.

Pour simplifier, nous nous limiterons au cas d'un seul degré de liberté collectif Q dont le moment conjugué est $P = M\dot{Q}$. La quantité M est l'inertie associée à ce mode collectif. Soit $\{x_i\}$ l'ensemble des degrés de liberté intrinsèques du système, *i.e.* ceux associés aux particules qui le composent. Lorsque l'on excite le degré de liberté collectif Q, celui-ci revient ensuite à l'équilibre. Le temps caractéristique pour atteindre ce dernier est le temps de relaxation τ_Q. Soit τ^* le temps de relaxation associé aux degrés de libertés intrinsèques. C'est le temps caractéristique mis par ceux-ci pour atteindre l'équilibre lorsqu'ils sont légèrement perturbés lors de la variation de Q. Les hypothèses sont les suivantes :

1- Le mouvement collectif est lent comparé à celui des degrés de liberté intrinsèques. En d'autres termes, $\tau^* \ll \tau_Q$.
2- Le degré de liberté collectif est faiblement couplé aux degrés de liberté internes.

Ces hypothèses conduisent à séparer l'ensemble des degrés de liberté du système en deux catégories : le degré de liberté collectif qui varie lentement au cours du temps, et les degrés de liberté intrinsèques que l'on peut toujours supposer en équilibre thermique ($\tau^* \ll \tau_Q$). Ils jouent donc le rôle d'un thermostat pour Q.

En partant de l'équation de Liouville, on peut, moyennant ces hypothèses, éliminer les degrés de liberté intrinsèques et obtenir une équation pour le mouvement collectif. Toutefois, par suite du couplage existant entre Q et $\{x_i\}$, cette équation dépend des propriétés du sous-système constitué par les $\{x_i\}$ qui joue le rôle d'un thermostat pour Q. Ces propriétés sont la température T des degrés de liberté intrinsèques ainsi que les fonctions de réponse et de corrélation qui contiennent toute l'information sur le couplage entre Q et les $\{x_i\}$. La fonction de réponse est en partie liée à la dissipation du mouvement collectif. Celle-ci se traduit par un transfert irréversible d'énergie de Q vers le thermostat $\{x_i\}$. La fonction de corrélation est quant à elle liée aux fluctuations associées à cette dissipation. Comme nous l'avons signalé plus haut, dissipation et fluctuations sont liées entre-elles par le théorème de fluctuation dissipation.

Si $f(Q, P, t)$ est la fonction de distribution associée au mouvement collectif, on obtient, avec ces hypothèses, l'équation de Kramers-Chandrasekar :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \left(\frac{P}{M}\frac{\partial}{\partial Q}\right) f + \left(F\frac{\partial}{\partial P}\right) f = \frac{\gamma}{M}\frac{\partial}{\partial P}(Pf) + D\frac{\partial^2}{\partial P^2} f \tag{110}$$

où F est la force s'exerçant sur Q ($F = -\dfrac{\partial \mathcal{U}(Q)}{\partial Q}$, où $\mathcal{U}(Q)$ est l'énergie potentielle collective), γ le coefficient de friction et D le coefficient de diffusion. Le premier terme

du membre de droite est associé à la dérive, dans l'espace de phase du degré de liberté collectif, de la valeur moyenne de la distribution $f(Q,P,t)$; le second est associé à son élargissement. Par suite du théorème de fluctuation dissipation, γ et D sont reliés entre-eux par la relation d'Einstein généralisée :

$$D = \gamma kT \tag{111}$$

Celle-ci est différente de (65) mais cela provient de ce le processus de diffusion a lieu dans l'espace de phase. On peut montrer, à partir de (110), que la valeur moyenne $\overline{Q}$ obéit à l'équation de Newton dans laquelle intervient la force de friction $-\gamma\dot{Q}$. Les variances $\sigma_{QQ} = \overline{(Q-\overline{Q})^2}$, $\sigma_{QP} = \sigma_{PQ} = \overline{(Q-\overline{Q})(P-\overline{P})}$ et $\sigma_{PP} = \overline{(P-\overline{P})^2}$, obéissent à des équations différentielles linéaires du premier ordre couplées entre elles. Si les conditions initiales sont une distribution de Dirac :

$$f(Q,P,t) = \delta(Q-Q_0)\,\delta(P-P_0) \tag{112}$$

i.e. si pour $t = 0$ on a $Q = Q_0$ et $P = P_0$, alors $f(Q,P,t > 0)$ est une gaussienne dans l'espace de phase qui s'élargit au cours du temps. On a donc bien un processus de diffusion dans l'espace de phase.

Remarques. 1- L'élimination des $\{x_i\}$ peut se faire par des méthodes de projection. L'une d'entre-elle est due à Nakajima et Zwanzig. L'analogie que l'on peut prendre est celle d'un vecteur que l'on projette dans le sous-espace des degrés de liberté collectifs. Il est clair que la projection dépend des autres dimensions, sauf si le vecteur est contenu tout entier dans le sous espace (ceci correspond au cas où il n'y a pas de couplage entre les degrés de liberté collectifs et intrinsèques). Cette dépendance est entièrement contenue dans la température T, le coefficient de friction γ (qui est lié à la fonction de réponse du système) et le coefficient de diffusion D (lié à la fonction de corrélation).
2- On cherche très souvent la solution de (110) sous la forme d'une gaussienne. En effet, au lieu de résoudre une équation aux dérivées partielles, il suffit de résoudre des équations différentielles ordinaires pour la valeur moyenne et pour les variances. C'est une bonne approximation si l'on peut, en chaque point de la trajectoire de Q, remplacer le potentiel $\mathcal{U}(Q)$ par une parabole osculatrice. C'est ce que l'on appelle l'*approximation harmonique locale*. Celle-ci n'est valable que si les fluctuations de Q autour de $\overline{Q}$ sont faibles au cours du temps.

Nous avons traité jusqu'ici le cas d'un degré de liberté collectif Q couplé à un thermostat constitué des degrés de liberté internes $\{x_i\}$. L'équation de Kramers-Chandrasekhar s'applique également au mouvement brownien. Une manière de l'obtenir est de partir d'une équation de Boltzmann pour un mélange de deux gaz (la particule de Brown et le milieu). Le couplage entre la particule de Brown et le milieu, qui joue le rôle d'un thermostat à température T, se fait par l'intermédiaire du terme de collisions. Comme la masse de la particule de Brown est bien supérieure à celle des particules du milieu, ce dernier se relaxe très vite vers l'équilibre et cela permet de simplifier le terme de collisions. On aboutit à l'équation de Kramers-Chandrasekhar suivante :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \left(\mathbf{v}\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right) f + \left(\mathbf{F}\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}\right) f = \gamma\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}\cdot\mathbf{v}f + D\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{p}^2}f \tag{113}$$

Dans cette équation, la seule trace qui reste du milieu se résume dans la température T, la constante de friction γ et la constante de diffusion D qui sont reliées entre-elles par la relation d'Einstein généralisée (111).

Signalons enfin que l'on peut, par intégration sur P ou Q, obtenir, à partir de (110), une équation de Fokker Planck dans l'espace des coordonnées ou des impulsions.

EXERCICES

1. Viscosité et conductivité thermique

On peut décrire, de manière élémentaire, les propriétés de transport d'un fluide en supposant que les propriétés cinétiques des molécules en un point donné sont influencées par celles des molécules qui sont dans le voisinage immédiat. Dans l'hypothèse du chaos moléculaire, sur laquelle était basé l'équation de Boltzmann, ce voisinage contient les molécules qui ont subi une dernière collision avec les molécules du reste du système. Ceci correspond donc à une distance de l'ordre du libre parcours moyen λ des molécules dans le fluide considéré. Pour expliciter cela sur un exemple simple, nous allons considérer un système d'axes cartésiens Oxyz et nous intéresser à la direction z. Soient 3 surfaces planes parallèles, de dimensions bien supérieures à λ, $\mathcal{S}_{-1}$, $\mathcal{S}_0$ et $\mathcal{S}_{+1}$ situées respectivement en $z = -\lambda$, 0 et $+\lambda$. Soit $\mathbf{u}(x, y, z)$ la vitesse moyenne des particules (vitesse hydrodynamique). Elle dépend, pour la situation hors d'équilibre que nous considérons ici, de la position considérée.

1- En utilisant les résultats de la section 7.5, calculer la composante mu_y de la quantité de mouvement qui est en moyenne transportée, par unité de surface et de temps, au travers de $\mathcal{S}_0$. Cette quantité est la composante P_{yz} du tenseur de pression.

2- Le coeffcient de viscosité η, est défini par la relation :

$$P_{yz} = -\eta \frac{\partial u_y}{\partial z}$$

Donner, au premier ordre, l'expression de η.

3- Quelle sont les unités de P_{yz} et de η ?

4- On considère maintenant le problème du transport d'énergie cinétique $\varepsilon(x, y, z)$, où ε est l'énergie cinétique moyenne d'une molécule ($\varepsilon = \frac{3}{2}kT$ pour un gaz monoatomique). Ceci correspond à un flux de chaleur $\mathbf{Q}(x, y, z)$. Par le même raisonnement que ce qui est demandé dans les questions précédentes, calculer la conductivité thermique K du fluide définie comme :

$$Q_z = -K \frac{\partial T}{\partial z}$$

5- Exprimer le rapport K/η en fonction de la capacité calorifique molaire à volume constant C_v et de la masse molaire M du gaz. Montrer que $(KM)/(\eta C_v) = 1$.

2. Relation d'Einstein

Soit une particule de Brown de masse M et de charge e immergée dans un liquide à la température T. Nous supposerons qu'elle ne peut avoir qu'un mouvement dans une dimension repérée par l'axe x. L'ensemble est placé dans un champ électrique uniforme d'intensité E dirigé selon l'axe x. Le coefficient de friction du fluide est constant et égal à γ.

1- Écrire l'équation de Langevin associée à ce phénomène.

2- Quelle condition obtient-on pour la valeur moyenne de la vitesse en régime stationnaire ?

3- La mobilité de la particule est définie par $<< v >>= \mu E$. Exprimer celle-ci en fonction de e, et de γ.

4- La relation qui lie μ à la constante de diffusion $D = kT/\gamma$ s'appelle la *relation d'Einstein*. Donner son expression.

3. Fonction de corrélation des vitesses

Pour un mouvement brownien unidimensionnel, la fonction de corrélation temporelle des vitesses $< v(t)v(t') >$ permet d'évaluer le temps nécessaire pour perdre la mémoire d'une valeur particulière de la vitesse. Évaluer cette quantité en supposant que la fonction de corrélation associée à la force aléatoire est proportionnelle à une distribution de Dirac (équation 49). Discuter le résultat en supposant : 1- que t et t' sont grands et que $t - t'$ est petit, 2- en négligeant le terme transitoire obtenu.

4. Calcul de $<v^2(t)>$

Calculer $<v^2(t)>$ en ne négligeant pas le terme transitoire. On posera $\alpha = \gamma/M$. Discuter l'allure asymptotique.

5. Mouvement brownien et équation de Fokker Planck

Nous allons considérer le mouvement brownien décrit dans la section 3.6.1. Nous supposerons que les sauts sont d'une longueur Δx et qu'ils se font à chaque intervalle de temps Δt. Soit respectivement p et q la probabilité d'aller à droite et à gauche à chaque saut. Soit $P(x, t)$ la probabilité pour que la particule soit en x au temps t.

1- Écrire l'équation donnant reliant $P(x, t + \Delta t)$ à $P(x - \Delta x, t)$ et $P(x + \Delta x, t)$.

Nous supposerons maintenant que Δx et Δt sont suffisamment petits par rapport aux dimensions caractéristiques du problème pour pouvoir être considérées comme des variables continues. Développer l'équation obtenue au premier ordre en Δt et au second ordre en Δx. Montrer que l'on obtient une équation de Fokker Planck dont on donnera la vitesse de dérive et le coefficient de diffusion.

Corrigés des exercices

Chapitre 1

Exercice 1. Un gaz réel à faible pression se comporte comme un gaz parfait car les particules qui le constituent sont de plus en plus éloignées les unes des autres au fur et à mesure que la pression diminue et qu'elles interagissent de plus en plus faiblement. L'équation (1) donne :

1- À pression constante, état de référence $PV_0 = nRT_0$, état à mesurer $PV = nRT$. D'où : $T = T_0V/V_0$, V augmente avec T (A.N. : T=327,8 K).

2- À volume constant, état de référence $P_0V = nRT_0$, état à mesurer $PV = nRT$. D'où : $T = T_0\dfrac{P}{P_0}$. P augmente avec T (A.N. : T = 412,47 K).

Exercice 2. L'application de (1) donne $P = 1,22 \times 10^4$ Pa = 0, 12 atmosphère.

Exercice 3. De (1) on tire $V = 22,4$ litres.

Exercice 4. 1- À gauche $\frac{1}{2}$ mole d'oxygène $P_1, T_1 \Rightarrow P_1V/2 = RT_1/2$, à droite 1 mole d'azote P_2,$T_2 \Rightarrow P_2\frac{V}{2} = RT_2$. À l'équilibre $T_1 = T_2$, donc $P'_1 = P'_2/2$.

2- Lorsque l'on retire la paroi amovible, on a un processus irréversible qui conduit à une homogénéisation des deux gaz. La pression totale est la somme des pressions partielles P''_1 et P''_2 des deux gaz. Chacun d'entre eux occupe à présent le volume total et sa pression est divisée par deux. $P''_1 = P''_2/2 = P'_2/4$. $P_{\text{Total}} = P''_1 + P''_2 = \frac{3}{4}P'_2$.

Exercice 5. L'hélium peut pénétrer dans l'ampoule alors que l'argon ne peut pas en sortir. Dans l'ampoule, l'hélium va être à la pression d'équilibre de l'enceinte. Puisque le volume de celle-ci est négligeable par rapport à celui de l'enceinte, la pression de cette dernière n'est pas perturbée. La pression dans l'ampoule est la somme des pressions partielles des deux constituants. Elle vaut donc 2 fois la pression atmosphérique.

Exercice 6. Lorsqu'une quantité de matière Δm est transformée en énergie ΔE, la quantité d'énergie correspondante est donnée par la relation d'Einstein : $\Delta E = \Delta mc^2$, où c est la vitesse de la lumière ($2,998 \times 10^8$ m/s).

1- Pour la réaction de fusion : $\Delta m = m_{^1_1H} + m_{^3_1H} - m_{^4_2He} = 0,021275$ u. Une unité de masse atomique (u) correspond au $1/12$ de la masse du carbone soit : $1\text{u} = 1,66 \times 10^{-27}$ kg et à une énergie de masse $\Delta E = 1,49 \times 10^{-10}$ J (931,6 MeV). Chaque réaction de fusion libère donc : $\Delta E = 19,8$ MeV $= 3,175 \times 10^{-12}$ J.

2- La réaction de fission donnée dans l'énoncé fournit l'énergie :

$$\Delta m = 235,043915 + 1,008665 - 138,9086 - 85,910616 - 11 \times 1,008665 = 0,138049 \text{ u},$$

ce qui correspond à $\Delta E = 2,06 \times 10^{-11}$ J = 128, 6 MeV.

3- L'énergie libérée par une tonne de charbon vaut : $Q = 3,27\ 10^{10}$ J.

4- Pour obtenir la même quantité d'énergie que la combustion d'une tonne de charbon il faut $1,03 \times 10^{22}$ réactions de fusion, ou $1,587 \times 10^{21}$ réactions de fission, ce qui représente $5,1 \times 10^{-2}$ g de tritium ou 0,62 g d'uranium. Les réactions de fusion et de fission fournissent beaucoup plus d'énergie que la combustion du charbon. Ceci provient de ce que la combustion du carbone fait intervenir des réactions chimiques où les bilans d'énergie se chiffrent en eV, alors que ceux des réactions nucléaires (fusion et fission) se chiffrent en MeV, *i.e.* qu'ils sont un million de fois supérieurs.

Exercice 7. On a une détente isotherme réversible d'où : $\delta W = -PdV$ et $PV = RT/32$. Le fait que la transformation soit isotherme implique : $d(PV) = 0 = PdV+VdP \Rightarrow \delta W = +VdP = \dfrac{dP}{P}nRT$ et $W = \int_{P_i}^{P_f} nRT\frac{dP}{P} = nRTLog\frac{P_f}{P_i} = -85,6$ J. W est négatif puisque, lors d'une détente, c'est le gaz qui travaille.

Exercice 8. Pour une transformation infinitésimale quasistatique on a :

$$dE = \delta Q - PdV = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV.$$

La chaleur spécifique à volume constant est donnée par : $C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$. Si l'on choisit la pression et la température comme variables indépendantes pour exprimer l'énergie E, on a $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$. En utilisant $\delta Q = dE + PdV$, on trouve :

$$\delta Q = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right] dP.$$

La chaleur spécifique à pression constante est donc donnée par : $C_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

Exercice 9. Durant la transformation $\Delta W = 0$ (le gaz se détend contre une pression nulle) et $\Delta Q = 0$ (T ne change pas). Donc $\Delta E = 0$. Comme seul le volume a varié, on en déduit que $E = E(T)$. L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température.

Exercice 10. En utilisant le résultat de l'exercice 8 et le fait que E ne dépend que de T, on peut écrire : $C_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. Or pour une mole de gaz parfait, on a $P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R \Rightarrow C_P - C_V = R$ (relation de Mayer).

Exercice 11. 1- *Réversible :* Le système suit l'hyperbole $PV = RT$. La relation

$$d(PV) = 0 \Rightarrow \delta W = VdP = RT\frac{dP}{P}.$$

D'où :

$$W = \int_{P_1}^{P_2} RT\frac{dP}{P} = RTLog\frac{P_2}{P_1} = -RT\,\text{Log}\,3$$

2- *Irréversible :* pour cette transformation particulière le piston agit toujours contre la pression P_2. Donc :

$$\Delta W = -P_2\Delta V = -P_2\left(\frac{RT}{P_2} - \frac{RT}{P_1}\right) = RT\left(\frac{P_2}{P_1} - 1\right) = -\frac{2}{3}RT$$

3- *Irréversible en deux étapes :* si on passe par la pression intermédiaire le travail est donné par :

$$\Delta W' = RT\left(\frac{P_3}{P_1} - 1\right) + RT\left(\frac{P_2}{P_3} - 1\right) = -\frac{5}{6}RT$$

Conclusion : c'est la transformation réversible qui permet au système de fournir le maximum de travail.

Exercice 12. Le gaz contenu dans le cylindre est thermiquement isolé du milieu extérieur. Il ne peut donc échanger que du travail avec celui-ci ($\delta Q = 0$). Puisque l'énergie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température, on peut écrire : $dE = C_V dT = \delta Q - PdV = -PdV$. L'utilisation de l'équation d'état des gaz parfaits permet de trouver une équation différentielle aux variables T et V séparables que l'on intègre : $\text{Log}\, T = -\frac{R}{C_V}\text{Log}\, V + \text{C}^{\text{te}}$ ou $TV^{R/C_V} = \text{C}^{\text{te}}$. De l'exercice 10 on tire : $\frac{R}{C_V} = \frac{C_P}{C_V} - 1 = \gamma - 1$ ($\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5}$ pour un gaz diatomique). Exprimée en fonction de P et V, la relation ci-dessus s'écrit : $TV^{\gamma-1} = \text{C}^{\text{te}}$ ou $PV^{\gamma} = \text{C}^{\text{te}}$.

A.N. : $T_i V_i^{\gamma-1} = T_f(1,5V_i)^{\gamma-1} \Rightarrow T_f = 255$ K. La température du gaz s'abaisse lors d'une détente adiabatique (les adiabatiques coupent les isothermes).

Exercice 13. Soit un cylindre infinitésimal de hauteur dh et de surface de base unité. De la variation de la pression entre h et $h+dh$: $dP = -\rho\, g\, dh$ (g est l'accélération de la pesanteur que l'on suppose indépendante de l'altitude, et ρ la masse volumique du gaz définie par : $\rho = \frac{MP}{RT}$), on tire : $dP = -\frac{Mg}{RT}P\, dh$. Comme $PV^{\gamma} = \text{C}^{\text{te}}$ pour une détente adiabatique, on a : $P^{1-\gamma}T^{\gamma} = \text{C}^{\text{te}}$. D'où : $(1-\gamma)\frac{dP}{P} + \gamma\frac{dT}{T} = 0$. L'identification des deux équations différentielles donne : $dT = \frac{1-\gamma}{\gamma}\frac{Mg}{R}dh$, soit $\frac{dT}{dh} = -9,7 \times 10^{-3}$ K/m. On a une baisse de température de 19,4 K pour une élévation en altitude de 2000 m. Cette variation est supérieure à ce que l'on observe réellement car on a négligé la pression due à la vapeur d'eau.

Exercice 14. Si T et V sont les variables indépendantes par rapport auxquelles on exprime l'énergie d'un système, on trouve que :

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left\{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right\} dV$$

1- $dS = \frac{\delta Q}{T} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \frac{dT}{T} + \frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right\} dV$. Pour que S soit une fonction d'état, il faut que l'on ait : $\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V\right] = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right]\right\}$ ce qui donne : $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$.

2- Pour un gaz parfait : $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\frac{R}{V} - \frac{RT}{V} = 0$. L'énergie ne dépend que de la température.

3- $dS = C_V\frac{dT}{T} + \frac{R}{V}dV$. Par intégration on a $S = S_0 + C_V\,\text{Log}\, T + R\,\text{Log}\, V$. En utilisant la relation de Mayer, on trouve : $S = S_0 + C_V\,\text{Log}\left(TV^{\gamma-1}\right)$.

Exercice 15. Le plateau correspond à l'équilibre liquide-vapeur. Dans ce cas, une diminution de V ne provoque pas de variation de P, mais une variation de la masse du liquide. En dessous d'un certain volume, le liquide reste seul dans le récipient. Une diminution de V provoque alors une forte augmentation de P. Plus T augmente, plus la pression de vapeur saturante augmente et plus le plateau est étroit. Au-delà de la température critique, on ne trouve que du gaz dans le récipient quel que soit V.

2- a) Soient m_1 et m_2 les masses du liquide et de la vapeur, respectivement. On a :

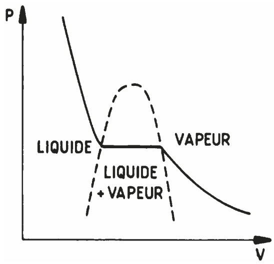
$$V = m_1 v_1(T) + m_2 v_2(T) \quad \text{et} \quad E = m_1 u_1(T) + m_2 u_2(T).$$

Soit dm la masse de liquide qui s'est évaporée dans la transformation.
$V + dV = (m_1 - dm)v_1(T) + (m_2 + dm)v_2(T)$, conduit à $dV = (v_2 - v_1)dm$. On a de même $dE = (u_2 - u_1)dm$. Puisque $\delta Q = dE + PdV$, on a $\lambda = \frac{\delta Q}{\delta m} = (u_2 - u_1) + P(v_2 - v_1)$. On remarque que les masses m_1 et m_2 n'interviennent pas dans le résultat.

b) La condition trouvée dans la première question de l'exercice 14, jointe à $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{u_2(T)-u_1(T)}{v_2(T)-v_1(T)} = \frac{\lambda}{v_2-v_1} - P$, donne $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V T = \frac{\lambda}{v_2-v_1}$. Puisque ces quantités ne dépendent que de la température, on peut écrire : $\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2-v_1)}$. C'est l'équation de Clapeyron.

c) A.N. $dP/dT = 3,61 \times 10^3$ Pa/K.

d) $Pv_2 = \frac{RT}{M}$ d'où $\frac{dP}{P} = \frac{\lambda M}{R}\frac{dT}{T^2}$. Finalement $P = P_0 \exp(-\frac{\lambda M}{RT})$.



Exercice 16. La formule de la question 2b de l'exercice 15 est valable pour un mélange liquide-solide. La différence importante réside dans le fait que v_1 ne peut pas être négligé devant v_2. On trouve $dP/dT = -136 \times 10^5$ Pa/K. Une augmentation de pression de 134 atmosphères abaisse le point de fusion de la glace de 1 degré.

Exercice 17. 1- La réaction chimique conserve le nombre d'atomes de chaque espèce. Les b_i sont positifs s'ils correspondent à des éléments produits par la réaction, négatifs s'ils sont associés aux réactants.

2- L'entropie doit être maximale (soit $dS = 0$) ou l'énergie libre minimale ($dF = 0$).

3- a) Les conditions d'équilibre chimique imposent $dN_i = \lambda b_i$ (où λ est une constante qui est la même quel que soit i).

b) (36) donne pour T et V fixés $\sum_{j=1}^{3} \mu_j dN_j = 0$. D'où l'équation cherchée.

Exercice 18. La relation (37) conduit pour un système homogène à $G - \mu N = 0$. Lorsque l'on différentie, on trouve le résultat cherché.

Chapitre 2

Exercice 1. 1- Dégénérescence du niveau n : $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$, soit (2, 8, 18, 32, 50,...).

2- Pour arracher l'électron il faut fournir -13,6 eV.

3- $\Delta E = h\frac{c}{\lambda} = 13,6\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$ eV. Soit $\frac{1}{\lambda} = R_\infty\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$, où R_∞ est la constante de Ryberg. C'est la Loi de Ritz (1908).

n_1	série	$\lambda_{\min}$	$\lambda_{\max}$	domaine
1	Lyman (1916)	91,2 nm	121,5 nm	(ultra-violet)
2	Balmer (1885)	364,6 nm	656 nm	(visible)
3	Paschen (1908)	820,4 nm	1875 nm	(infra-rouge)
4	Bracket (1922)	1458,5 nm	4051,3 nm	(infra-rouge)
5	Pfund (1922)	2279 nm	7458,1 nm	(infra-rouge)

Exercice 2. 1- Poser $n = n_x + n_y + n_z$. On notera un état par (n_x, n_y, n_z).

2- $n = 0$ (0,0,0) dégénérescence $g = 1$. $n = 1$ (1,0,0), (0,1,0) et (0,0,1) $g = 3$.

$n = 2$ (1,1,0) 3 états, (2,0,0) 3 états, donc $g = 6$.

$n = 3$ (1,1,1) 1 état, (2,1,0) 6 états, (3,0,0) 3 états, donc $g = 10$.

$n = 4$ (1,1,2) 3 états, (2,2,0) 3 états, (3,1,0) 6 états, (4,0,0) 3 états, soit $g = 15$.

$n = 5$ (5,0,0) 3 états, (4,1,0) 6 états, (3,2,0) 6 états, (3,1,1) 3 états, (2,2,1) 3 états, soit $g = 21$.

En général, la dégénérescence est donnée par $(n+1)(n+2)/2$.

3- À deux dimensions $\varepsilon_{n_x n_y} = (n_x + n_y + 1)\hbar\,\omega = (n+1)\hbar\,\omega$ et $g = n+1$.

Exercice 3. Voir figure

$21\varepsilon_0$	— — — — — —	Permutations de $(1, 2, 4)$
$19\varepsilon_0$	— — —	$(1, 3, 3), (3, 1, 3), (3, 3, 1)$
$18\varepsilon_0$	— — —	$(1, 1, 4), (1, 4, 1), (4, 1, 1)$
$17\varepsilon_0$	— — —	$(3, 2, 2), (2, 3, 2), (2, 2, 3)$
$14\varepsilon_0$	— — — — — —	Permutations de $(1, 2, 3)$
$12\varepsilon_0$	—	$(2, 2, 2)$
$11\varepsilon_0$	— — —	$(1, 1, 3), (1, 3, 1), (3, 1, 1)$
$9\varepsilon_0$	— — —	$(1, 2, 2), (2, 1, 2), (2, 2, 1)$
$6\varepsilon_0$	— — —	$(1, 1, 2), (1, 2, 1), (2, 1, 1)$
$3\varepsilon_0$	—	$(1, 1, 1)$

Exercice 4. 1- La colonne de droite de la figure de l'exercice 3 nous montre qu'il existe 3 configurations possibles : i) 3 particules dans l'état $6\varepsilon_0$. ii) 1 particule en $3\varepsilon_0$, 1 en $6\varepsilon_0$ et 1 en $9\varepsilon_0$. iii) 2 particules en $3\varepsilon_0$, 1 en $12\varepsilon_0$.

2- a) i) L'état $6\varepsilon_0$ est dégénéré 3 fois. Chaque particule a donc accès à chacun des états. Puisque l'ordre de rangement des particules est important, on a $3^3 = 27$ configurations possibles.

ii) L'état $3\varepsilon_0$ n'est pas dégénéré, mais les états $6\varepsilon_0$ et $9\varepsilon_0$, le sont, eux, 3 fois. Il y a donc 9 façons différentes de placer les 3 particules. De plus, comme les particules sont discernables, il y a pour chaque configuration, 6 manières de les ranger. Soit $9 \times 6 = 54$ micro-états.

iii) Aucun des deux niveaux n'est dégénéré, mais l'ordre de rangement des particules a de l'importance. Il y a 3 possibilités de rangement pour une particule sur le niveau $12\varepsilon_0$. Les deux autres sont assujetties à se placer sur le même niveau. Il y a donc 3 micro-états.

b) Les particules sont indiscernables et l'ordre de rangement n'a plus d'importance.

i) Sur les 27 micro-états décomptés en a) i), il faut éliminer ceux qui se déduisent les uns des autres par une permutation des particules. On peut avoir : α) 3 micro-états pour lesquels les 3 particules sont dans le même état quantique. β) $3 \times 2 = 6$ micro-états pour lesquels 2 des particules sont dans le même état quantique. γ) 1 micro-état pour lequel chaque particule est dans un état quantique différent. Il y a donc au total 10 micro-états.

ii) 9 micro-états. iii) 1 micro-état.

Si la particule est un boson de spin 1, elle a 3 états de spin possibles.

i) Le raisonnement appliqué pour les bosons de spin zéro conduit, en tenant compte des résultats donnés pour le boson de spin 0 en α), β) et γ) à : $3 \times 10 + 6 \times 3 \times 6 + 1 \times 27 = 165$ micro-états. ii) Comme les 3 particules sont sur des niveaux d'énergie différents, on a : $9 \times 3^3 = 243$ micro-états.

iii) Pour la particule en $12\varepsilon_0$, il a 3 états de spin possibles. Pour les 2 particules en $3\varepsilon_0$, il y a 6 micro-états puisque l'on doit retirer les configurations identiques ou déduites l'une de l'autre par permutation. Soit $6 \times 3 = 18$ micro-états.

c) i) Comme 2 fermions ne peuvent pas se trouver dans le même état quantique, nous devons éliminer les 3 micro-états pour lesquels les 3 particules ont le même ensemble (n_x, n_y, n_z). Pour les autres cas :

– Si 2 particules ont le même ensemble (n_x, n_y, n_z), elles sont nécessairement appariées. Par configuration, on n'a donc que 2 micro-états, soit au total $6 \times 2 = 12$ micro-états.

– Pour la configuration restante (les 3 ensembles (n_x, n_y, n_z) sont différents) chaque particule a 2 états de spin, soit 8 micro-états. Au total on trouve 12+8=20 micro-états.

ii) $9 \times 2^3 = 72$ micro-états.

iii) Les 2 particules de l'état $3\varepsilon_0$ doivent être appariées puisque cet état n'est pas dégénéré. Pour la particule en $12\varepsilon_0$, il y a 2 états de spin. Il y a donc 2 micro-états.

2- a) 27 + 54 + 3 = 84 micro-états.

b) spin 0 : 10 + 9 + 1 = 20 micro-états.

spin 1 : 165 + 243 + 18 = 426 micro-états.

c) 20 + 72 + 2 = 94 micro-états.

Exercice 5. 1- Le spectre des énergies à une particule est représenté par la colonne de gauche de la figure de l'exercice 3. Puisque les niveaux ne sont pas dégénérés, il suffit de 3 nombres quantiques pour chaque particule, donc de 9 au total $(n_1, s_1, s_{1,z}, n_2, s_2, s_{2,z}, n_3, s_3, s_{3,z})$.

2- Il y a 2 manières d'obtenir $E = 27\varepsilon_0$ avec 3 particules. En mettant i) les 3 en $9\varepsilon_0$, ou ii) 2 en ε_0 et une en $25\varepsilon_0$.

a) i) 1 micro-état. ii) 3 micro-états par permutation des particules.

b) i) 10 micro-états. ii) 6×3 micro-états. Pour les bosons de spin zéro on trouverait : i) 1 micro-état. ii) 1 micro-états.

c) i) interdit ii) 2 micro-états puisqu'en ε_0 les fermions sont appariés mais, qu'en $25\varepsilon_0$, la particule peut se trouver dans deux états de spin distincts.

Au total on trouve a) 1+3=4 micro-états. b) 1+1=2 micro-états (spin 0). 10+18 = 28 micro-états (spin 1). c) 2 micro-états.

Exercice 6. Pour la première boîte on a N possibilités, pour la seconde $N - 1$,... Au total $N! = N \times (N-1) \ldots 3 \times 2 \times 1$ possibilités. C'est le nombre de permutations différentes.

Exercice 7. Il y a $N!$ façons différentes de disposer N objets. Dans une boîte particulière i, il y a $N_i!$ permutations différentes mais cela ne correspond qu'à une seule configuration puisque nous ne distinguons pas l'ordre à l'intérieur de celle-ci. Le résultat est donc : $\frac{N!}{N_1!N_2!\ldots N_r!}$.

Exercice 8. Pour le premier tirage on a N choix, pour le second $N - 1, \ldots$ Donc au total $A_N^m = N(N-1)\ldots(N-m+1)$. C'est un arrangement de N objets m à m. Si l'ordre n'a pas d'importance, il faut diviser le résultat précédent par $m!$ car il y a $m!$ permutations possibles des m objets tirés. C'est le nombre de combinaisons de N objets m à m : $C_N^m = \frac{N(N-1)\ldots(N-m+1)}{m!} = \frac{N!}{(N-m)!m!}$.

Exercice 9. Ce problème est équivalent à placer N objets identiques dans g boîtes distinctes. Pour ce faire on place N particules dans une grande boîte puis on introduit $g-1$ cloisons. Celles-ci vont ainsi créer les g boîtes. Il y a $(N+g-1)!$ permutations possibles de l'ensemble formé par les N particules et les $g-1$ cloisons. Mais la permutation de deux cloisons ne change rien (il y en a $(g-1)!$). La permutation de 2 particules ne change rien non plus car elles sont indiscernables (il y en a $N!$). Ainsi, le nombre de façons différentes de placer N particules indiscernables dans g boîtes distinctes est égal à $\frac{(N+g-1)!}{N!(g-1)!}$.

Exercice 10. Pour chaque objet il y a g possibilités. La réponse est g^N.

Exercice 11. 1- Les niveaux à une particule sont donnés par $\varepsilon = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}n^2$.

$\Phi(E) = n = \frac{L}{\pi\hbar}\sqrt{2mE}$ et $\Omega(E) = \frac{d\Phi(E)}{dE}\delta E = \frac{L}{2\pi\hbar}\sqrt{\frac{2m}{E}}\delta E$.

2- $\Phi(E) = \frac{\text{volume}}{h} = \frac{L}{\pi\hbar}\sqrt{2mE}$ (même résultat qu'en mécanique quantique).

Exercice 12. Un espace de phase à 6 dimensions peut être associé à une particule qui se déplace dans l'espace à 3 dimensions. Pour cette particule on a les conditions (17). Le nombre de micro-états Φ(E) est donné par : $\Phi(E) = \frac{1}{h^3}\int\int\int_V dxdydz \int\int\int_E dp_xdp_ydp_z$. Le contour d'intégration des quantités de mouvement est indépendant des coordonnées d'espace. C'est une sphère de rayon $\sqrt{2mE}$. D'où $\Phi(E) = \frac{V}{h^3}\frac{4}{3}\pi(2mE)^{3/2}$. Le nombre de micro-états accessibles au système vaut : $\Omega(E) = \frac{d\Phi}{dE}\delta E = 4\pi m\frac{V}{h^3}\sqrt{2mE}\ \delta\text{E}$. Pour une particule de spin 1/2, il faut multiplier ce résultat par deux.

Exercice 13. 1- Chaque variable oscille avec une pulsation $\omega = \sqrt{\frac{K}{m}}$. On peut poser $q = A\cos(\omega t + \varphi)$ et $p = mdq/dt = -mA\omega\sin(\omega t + \varphi)$. Cette paramétrisation montre que l'ensemble des micro-états du système est une ellipse dont les axes sont reliés à l'énergie E par : $\frac{1}{2}KA^2\cos^2(\omega t + \varphi) + \frac{m\omega^2A^2}{2}\sin^2(\omega t + \varphi) = E$. En tenant compte de l'expression de ω, on obtient $A = \sqrt{2E/m\omega^2}$.

2- Dans cet espace à deux dimensions, le nombre de micro-états classiques dont l'énergie est $\leqslant E$ est relié à la surface de l'ellipse ci-dessous par : $\Phi(E) = \frac{\pi A(mA\omega)}{h} = \frac{2\pi}{h\omega}E$. D'où $\Omega(E) = \frac{d\Phi}{dE} = \frac{2\pi}{h\omega}dE$. Quelle que soit son énergie, le nombre de micro-états d'un oscillateur est donc constant. Note : La surface d'une ellipse d'équation $\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$ vaut : $S = \int_{-a}^{+a}dx\int_{-b\sqrt{1-x^2/a^2}}^{+b\sqrt{1-x^2/a^2}}dy$ qui peut être calculée en posant $\sin\varphi = x/a$. On trouve $S = \pi ab$.

Exercice 14. 1- $E_{\text{tot}} = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{p_3^2}{2m}$ d'où $p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 = 2mE_{\text{tot}}$.

2- a) À chaque particule est associé un espace de phase à 2 dimensions, position et quantité de mouvement. L'espace de phase total a donc 6 dimensions.

b) $\Phi(E_{\text{tot}}) = \frac{1}{h^3}\int\int\int dx_1dx_2dx_3\int\int\int dp_1dp_2dp_3$. D'après la première question, le contour du volume d'intégration des quantités de mouvement (une sphère de rayon $\sqrt{2mE}$), ne dépend pas des coordonnées spatiales. On peut donc effectuer les intégrales indépendamment. On obtient :

$$\Phi(E_{tot}) = \frac{L^3}{h^3}\frac{4}{3}\pi(2mE_{\text{tot}})^{3/2}$$

c) Le nombre de micro-états qui sont accessibles aux 3 particules de spin 0 et dont l'énergie est comprise entre E_{tot} et $E_{\text{tot}} + \delta E$ vaut :

$$\Omega(E_{\text{tot}}) = \frac{d\Phi(E_{\text{tot}})}{dE} dE = \frac{4\pi L^3 m}{h^3} \sqrt{2mE}\delta E$$

d) Pour 3 fermions de spin 1/2 : $\Omega(E_{\text{tot}}) = 2\frac{4\pi L^3 m}{h^3}\sqrt{2mE}\delta E$.

Exercice 15. 1- En utilisant la figure de l'exercice 3 on voit que :

– pour la boîte II, on a une seule configuration possible. Mais le niveau $9\varepsilon_0$ est dégénéré 3 fois ce qui donne 3 micro-états.

– pour la boîte I on peut :

α) mettre une particule sur le niveau $3\varepsilon_0$ et une sur le niveau $9\varepsilon_0$.

β) ou mettre les deux particules en $6\varepsilon_0$

α) Le niveau $9\varepsilon_0$ est dégénéré 3 fois. Il faut d'autre part tenir compte de l'ordre de rangement des 2 particules qui sont discernables, ce qui donne 3×2=6 micro-états.

β) L'état $6\varepsilon_0$ est dégénéré 3 fois, soit au total $3^2 = 9$ micro-états. Le nombre de micro-états qui sont accessibles au système isolé composé des 2 boîtes accolées est le produit $\Omega_{tot} = \Omega_I(12\varepsilon_0) \times \Omega_{II}(9\varepsilon_0) = (9+6) \times 3 = 45$.

2- Lorsqu'on retire la paroi, l'énergie totale $E_{tot} = (9+12)\varepsilon_0 = 21\varepsilon_0$ est conservée. Le système est maintenant composé de 3 particules libres dans un volume double du volume initial. Le spectre des énergies à une particule est donné par : $\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \varepsilon_0(\frac{n_x^2}{4} + n_y^2 + n_z^2)$. Cette différence entre les longueurs des côtés du parallélépipède lève certaines dégénérescences de niveaux. Certaines énergies ne sont plus égales à un nombre entier de fois ε_0, mais à $(2p+1)\varepsilon_0/4$. Puisque le nombre de particules est impair, aucune d'entre elles ne peut se trouver sur un de ces niveaux. Les seules configurations possibles sont les suivantes :

α) 2 particules en $6\varepsilon_0$, 1 particule en $9\varepsilon_0$.

β) 1 particule en $3\varepsilon_0$, une en $6\varepsilon_0$ et une en $12\varepsilon_0$

γ) 1 particule en $3\varepsilon_0$ et 2 en $9\varepsilon_0$. On a perdu la symétrie de la boîte cubique et les niveaux qui nous intéressent peuvent être obtenus de la façon suivante :

$3\varepsilon_0 \Rightarrow$ (2,1,1)

$6\varepsilon_0 \Rightarrow$ (2,2,1) ou (2,1,2) ou (4,1,1)

$9\varepsilon_0 \Rightarrow$ (2,2,2) ou (4,1,2) ou (4,2,1)

$12\varepsilon_0 \Rightarrow$ (4,2,2)

α) Comme la dégénérescence des états est la même qu'avant et comme les particules sont discernables on trouve :

9 (2 particules en $6\varepsilon_0$) $\times$ 3 (1 en $9\varepsilon_0$) $\times$ 3 (permutations) = 81 micro-états.

β) Il y seulement 3 configurations possibles mais pour chacune d'entre elles, 3×2 permutations, soit 18 micro-états.

γ) Il y a $3^2 = 9$ configurations possibles mais pour chacune 3 façons de placer les particules, soit 9×3=27 micro-états.

Au cours de cette transformation, on observe donc une forte augmentation du nombre de micro-états accessibles au système, c'est à dire de l'entropie du système.

Chapitre 3

Exercice 1. I. 1- $\mathcal{P}_1 = 1/16, \mathcal{P}_2 = 3/16, \mathcal{P}_3 = 1/4, \mathcal{P}_4 = 1/2$.

2- $S = -k\sum_{i=1}^{4} \mathcal{P}_i \,\text{Log}\, \mathcal{P}_i = 1,18k$.

3- S=1,386 k, l'information est plus faible.

II. 1- $\mathcal{P}_1 = 1/16, \mathcal{P}_1 = 3/16, \mathcal{P}_1 = 5/16, \mathcal{P}_1 = 7/16$. S = 1,21 k.

Exercice 2. 1- Si A_1 et A_2 sont statistiquement indépendants, on a :

$$\mathcal{P}_{rs} = \mathcal{P}_r^{(1)}\mathcal{P}_s^{(2)}.S = -k\sum_{r,s} \mathcal{P}_r^{(1)}\mathcal{P}_s^{(2)} \,\text{Log}\, \mathcal{P}_r^{(1)}\mathcal{P}_s^{(2)}$$
$$= -k\sum_r \mathcal{P}_r^{(1)} \,\text{Log}\, \mathcal{P}_r^{(1)} \left(\sum_s \mathcal{P}_s^{(2)}\right) - k\sum_s \mathcal{P}_s^{(2)} \,\text{Log}\, \mathcal{P}_s^{(2)} \left(\sum_r \mathcal{P}_r^{(1)}\right)$$
$$= S_1 + S_2$$

2- a) $$S - (S_1 + S_2) = -k\sum_{r,s} \mathcal{P}_{rs} \,\text{Log}\, \mathcal{P}_{rs} + k\sum_r \mathcal{P}_r^{(1)} \,\text{Log}\, \mathcal{P}_r^{(1)} + k\sum_s \mathcal{P}_s^{(2)} \,\text{Log}\, \mathcal{P}_s^{(2)}$$
$$= -k\sum_{r,s} \mathcal{P}_{rs} \,\text{Log}\, \mathcal{P}_{rs} + k\sum_r \left(\sum_s \mathcal{P}_{rs}\right) \text{Log}\, \mathcal{P}_r^{(1)} + k\sum_s \left(\sum_r \mathcal{P}_{rs}\right) \text{Log}\, \mathcal{P}_s^{(2)}.$$

Ce qui est l'équation demandée.

b) La droite $x - 1$ est la tangente en $x = 1$ de $\text{Log}\, x$. Cette dernière fonction lui est toujours inférieure. L'inégalité $\text{Log}\, x \leqslant x - 1$ entraîne :

$$S - (S_1 + S_2) \leqslant k\sum_{r,s} \mathcal{P}_{rs} \left(\frac{\mathcal{P}_r^{(1)}\mathcal{P}_s^{(2)}}{\mathcal{P}_{rs}} - 1\right) = k\sum_{r,s} \mathcal{P}_r^{(1)}\mathcal{P}_s^{(2)} - k\sum_{r,s} \mathcal{P}_{rs}.$$

D'où $S - (S_1 + S_2) \leqslant k\left(\sum_r \mathcal{P}_r^{(1)} \sum_s \mathcal{P}_s^{(2)}\right) - k = 0$. Lorsqu'un système est composé de 2 sous-systèmes statistiquement corrélés, son entropie est toujours plus faible que si les 2 sous-systèmes sont indépendants.

Exercice 3. 1- Dans le cas de 4 fermions d'énergie $6\hbar\,\omega_0$, on a 6 configurations possibles :

a) 2 particules en 0, 1 en E_0 et une en $5E_0$.

b) 2 particules en 0, 1 en $2E_0$ et une en $4E_0$.

c) 2 particules en 0, 2 particules en $3E_0$.

d) 1 particule en 0, 2 particules en E_0 et une en $4E_0$.

e) 1 particule sur chacun des 4 niveaux les plus bas.

f) 2 particules en E_0 et 2 particules en $2E_0$.

Aucun de ces niveaux n'est dégénéré. De plus, les fermions sont des particules indiscernables qui ne peuvent pas se trouver à deux dans le même état quantique. Lorsque l'on a deux particules sur un même niveau, leurs spins sont donc forcément appariés. On trouve : $2 \times 2^2 + 1 + 2^2 + 2^4 + 1 = 30$ micro-états. La probabilité pour que le système soit dans un de ces micro-états est $\frac{1}{30}$.

2- Toutes les projections du spin S_z sont possibles, de -2 à +2.

-2 peut être obtenu seulement pour e), soit une fois.

-1 peut être obtenu pour a), b), d) et 4 fois pour e), soit 7 fois.

0 peut être obtenu de 2 façons pour a), b) et d), de 6 façons pour e) et de une manière pour c) et f), soit 14 fois.

+1 peut être obtenu pour a), b), d) et 4 fois pour e), soit 7 fois.

+2 peut être obtenu seulement pour e), soit une fois. Les probabilités de trouver chaque projection sont donc :

$$\mathcal{P}(S_z = -2) = 1/30, \quad \mathcal{P}(S_z = -1) = 7/30, \quad \mathcal{P}(S_z = 0) = 14/30,$$
$$\mathcal{P}(S_z = +1) = 7/30, \quad \mathcal{P}(S_z = +2) = 1/30.$$

3- La valeur la plus probable est $\tilde{S}_z = 0$. La distribution est symétrique, donc $< S_z >= 0$.

Exercice 4. La probabilité pour que n cellules fonctionnent est donnée par la formule (35). La f.e.m. de la batterie vaut dans ce cas $U = nv$. La puissance moyenne dissipée dans la résistance est donnée par $< P >= \frac{<U^2>}{R} = \frac{<n^2>v^2}{R}$, soit d'après (55) $< P >= \frac{v^2}{R}\left[N^2\mathrm{p}^2 + N\mathrm{p}(1-\mathrm{p})\right]$.

Exercice 5. 1- $\mathsf{q} = 1 - \mathsf{p}$.

2- a) La probabilité d'émission de n électrons pendant l'intervalle de temps t est donnée par (35). $< Q >=< n > e = eN\mathsf{p}$ d'après (46).

b) $(\Delta Q)^2 = e^2(\Delta n)^2 = e^2N\mathsf{p}(1-\mathsf{p})$ d'après (56). Soit $(\Delta Q)^2 \simeq e^2N\mathsf{p}$ si p est petit.

c) $< I >= \frac{eN\mathsf{p}}{t}$, $(\Delta I)^2 = \frac{e^2}{t^2}N\mathsf{p}(1-\mathsf{p}) = \frac{e}{t} < I > (1-\mathsf{p})$. Donc, si $\mathsf{p} \ll 1 \frac{(\Delta I)^2}{<I>} = \frac{e}{t}$.

d) Les fluctuations sont inversement proportionnelles au temps. Elles seront donc très importantes au début du chauffage du filament. $(\Delta I)^2 = 1,6 \times 10^{-22}A^2$ d'où $\Delta I = 1,26 \times 10^{-11}A$.

Exercice 6. Les formules (78), (79) et (83) nous permettent d'écrire :

$$\frac{\mathcal{P}(\tilde{n})}{\mathcal{P}(0)} = \frac{\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}}{\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}\exp\left(-\frac{\tilde{n}^2}{2\sigma^2}\right)} = \exp\left(\frac{\tilde{n}^2}{2\sigma^2}\right) = \exp\left(\frac{N^2\mathsf{p}^2}{2N\mathsf{pq}}\right) = \exp\left(\frac{N}{2}\right)$$

Ce rapport vaut exp(500) si $N = 1000$ et $\exp(3 \times 10^{23})$ si $N = \mathcal{N}$.

Exercice 7. 1- a) Par hypothèse p=q=1/2. Le nombre total de sauts est $N=t/\tau$. La probabilité $\mathcal{P}(n)$ que l'atome de cuivre marqué fasse n sauts à droite est donnée par la formule (35). L'abscisse x de l'atome de cuivre est $x = nl - (N-n)l = (2n - N)l$.

b) La formule (46) conduit à

$$<x>= (2 <n> -N)l = 0,$$

et la formule (62) à

$$(\Delta x)^2 = 4l^2 < (n- <n>)^2 >= 4l^2N/4 = Nl^2.$$

Puisque $N = t/\tau$, $<x>= 0$ et $(\Delta x)^2 = tl^2/\tau$.

c) D'après le calcul amenant à l'équation (78) la valeur de n la plus probable est égale à la valeur moyenne $\tilde{n} = N/2$. Donc $\tilde{x} =< x >= 0$.

d) La démonstration est identique à celle du paragraphe 6-b et $Q(n)$ à la formule (81). $\sigma^2 = N\mathrm{pq} = N/4$.

2- Puisque $x = (2n - N)l$, $dx = 2ldn$ (avec $dn = 1$). De la relation précédente on tire $n - \tilde{n} = \frac{x-\tilde{x}}{2l} = \frac{x}{2l}$ et $\mathcal{P}(x)dx = Ae^{-x^2/2Nl^2}dx/2l = A'e^{-x^2/2Nl^2}dx$. La constante de normalisation est donnée par $\int_{-\infty}^{+\infty}\mathcal{P}(x)dx = 1$. D'où $A' = 1/l\sqrt{2\pi N}$. $< x >= A'\int_{-\infty}^{+\infty} xe^{-x^2/2Nl^2}dx = 0$ puisque l'intégrant est une fonction impaire tandis que l'intervalle d'intégration est symétrique. $(\Delta x)^2 =< x^2 >= A'\int_{-\infty}^{+\infty} x^2e^{-x^2/2Nl^2}dx = Nl^2$ (en utilisant l'annexe A4). On retrouve bien les mêmes résultats que dans la première question.

Exercice 8. 1- $N = t/\Delta t$.

2- Comme $t \gg \Delta t$, N est très grand. La propriété $\mathsf{p} \ll 1$ est caractéristique de la distribution de Poisson (formule 87).

3- Soit w la probabilité d'émettre une particule α par unité de temps. $\lambda = N\mathsf{p} = \frac{t}{\Delta t}w\Delta t = wt.w = \frac{24}{60}$ donc $\lambda = 4$. $\mathcal{P}(0) = 0,018$, $\mathcal{P}(1) = 0,073$, $\mathcal{P}(2) = 0,147$, $\mathcal{P}(3) = \mathcal{P}(4) = 0,195$, $\mathcal{P}(5) = 0,156$, $\mathcal{P}(6) = 0,104$, $\mathcal{P}(7) = 0,060$.

Exercice 9. 1- Puisque $\mathsf{p} \ll 1$, la probabilité Π(n) pour qu'une molécule subisse n collisions pendant l'intervalle de temps $t = N\Delta$t (t$\gg$ Δt) est donnée par la loi de Poisson (87). Si on pose λ = Np, on a donc : $\Pi(0) = e^{-\lambda}$, $\Pi(1) = \lambda e^{-\lambda}, \ldots, \Pi(n) = \frac{\lambda^n}{n!}e^{-\lambda}$.

2- $\mathsf{p} = w\Delta t$, donc $\lambda = \frac{t}{\Delta t}w\Delta t = wt$. Donc $\mathcal{P}_0(t) = e^{-wt}$, $\mathcal{P}_1(t) = \lambda e^{-wt}$,..., $\mathcal{P}_n(t) = \frac{(wt)^n e^{-wt}}{n!}$. La probabilité qu'une molécule n'ait pas subi de collision à l'instant $t + dt$ est égale à la probabilité qu'elle n'ait pas subi de collision à l'instant t, multipliée par la probabilité qu'elle n'en subisse pas entre t et $t+dt$. Soit : $\mathcal{P}_0(t+dt) = \mathcal{P}_0(t)(1 - wdt)$. On en tire $\frac{d\mathcal{P}_0(t)}{dt}dt = -\mathcal{P}_0(t)wdt$. On trouve après intégration $\mathcal{P}_0(t) = e^{-wt}$.

3- $\mathcal{P}$(t)dt représente la probabilité pour qu'une molécule subisse sa première collision entre t et $t + dt$. $\int_0^\infty \mathcal{P}(t)dt = \int_0^\infty we^{-wt}dt = 1$. Ce résultat signifie qu'une molécule donnée aura toutes les chances, si l'on attend assez longtemps, de subir au moins une collision. $\tau = \int_0^\infty t\mathcal{P}(t)dt = \int_0^\infty wte^{-wt}dt = \frac{1}{w}$. τ représente l'intervalle constant entre les maxima de $\mathcal{P}_i(t)$ et $\mathcal{P}_{i+1}(t)$. $< t^2 >= \int_0^\infty t^2\mathcal{P}(t)dt = 2/w^2$. On peut en déduire l'écart quadratique $\Delta t = 1/w$. Les fluctuations sont du même ordre de grandeur que la valeur moyenne.

Chapitre 4

Exercice 1. 1- *Boîte I.* Deux configurations sont possibles (*cf.* exercice 3, chapitre 2)

α) 2 particules en $6\varepsilon_0$. Cet état est dégénéré 3 fois. On a $3^2 = 9$ micro-états puisque les particules sont discernables.

β) 1 particule en $9\varepsilon_0$, 1 particule en $3\varepsilon_0$. On a 3 (dégénérescence de l'état $9\varepsilon_0$) $\times$ 2 (permutation des particules) = 6 micro-états. On trouve donc au total 9+6=15 micro-états pour la boîte I.

Boîte II. Deux configurations sont possibles : α) 2 particules en $9\varepsilon_0 \Rightarrow$ 9 micro-états. β) 1 particule en $6\varepsilon_0$, 1 particule en $12\varepsilon_0 \Rightarrow$ 6 micro-états. On trouve 15 micro-états pour la boîte II.

Le nombre total de micro-états accessibles au système dans l'état initial est $15 \times 15 = 225$.

2- Si la paroi centrale est diatherme, des échanges de chaleur sont possibles.

a) Mais $E_{\text{total}} = E_I + E_{II} = (12 + 18)\varepsilon_0 = 30\varepsilon_0$ est conservée.

b) Toutes les partitions de E_I et E_{II} telles que $E_I + E_{II} = 30\varepsilon_0$ sont possibles.

i) $E_I = 24\varepsilon_0$, $E_{II} = 6\varepsilon_0$ (ou $E_I = 6\varepsilon_0$ et $E_{II} = 24\varepsilon_0$ puisque le système est symétrique).

ii) $E_I = 21\varepsilon_0$ et $E_{II} = 9\varepsilon_0$ (ou $E_I = 9\varepsilon_0$ et $E_{II} = 21\varepsilon_0$)

iii) $E_I = 18\varepsilon_0$ et $E_{II} = 12\varepsilon_0$ et la configuration symétrique

iv) $E_I = 15\varepsilon_0$ et $E_{II} = 15\varepsilon_0$.

i) *Boîte I.* 3 configurations (voir figure de l'exercice 3, chapitre 2).

1 particule en $21\varepsilon_0$, 1 particule en $3\varepsilon_0 \Rightarrow 6\times2=12$ micro-états.

1 particule en $18\varepsilon_0$, 1 particule en $6\varepsilon_0 \Rightarrow 3\times3\times2=18$ micro-états.

2 particules en $12\varepsilon_0 \Rightarrow 1$ seul micro-état.

Boîte II. On ne peut avoir qu'une seule configuration (les deux particules en $3\varepsilon_0$, donc un seul micro-état). Le nombre total de micro-états accessibles est donc $(12+18+1)\times1=31$.

ii) *Boîte I.* 2 configurations.

1 particule en $18\varepsilon_0$, 1 particule en $3\varepsilon_0 \Rightarrow 3\times2=6$ micro-états.

1 particule en $12\varepsilon_0$, 1 particule en $9\varepsilon_0 \Rightarrow 3\times2=6$ micro-états.

Boîte II : On a une seule configuration correspondant à 1 particule en $6\varepsilon_0$ et une particule en $3\varepsilon_0$. Cela donne $3 \times 2 = 6$ micro-états. Le nombre total de micro-états pour cette partition est $(6+6)\times 6 = 72$.

iii) Le calcul des micro-états a déjà été fait dans la première question. Il donne 225 micro-états.

iv) Les 2 boîtes vont avoir les mêmes possibilités. Pour chacune, on trouve deux configurations.

1 particule en $12\varepsilon_0$, 1 particule en $3\varepsilon_0 \Rightarrow 1\times2=2$ micro-états.

1 particule en $9\varepsilon_0$, 1 particule en $6\varepsilon_0 \Rightarrow 3\times3\times2=18$ micro-états.

Le nombre total de micro-états accessibles est $(18+2)\times(18+2) = 400$.

Finalement, il y a $31 \times 2 + 72 \times 2 + 225 \times 2 + 400 = 1056$ micro-états qui sont accessibles au système après la transformation.

3- a) À l'équilibre, tous les micro-états sont équiprobables. La probabilité pour que le système soit dans l'un d'entre eux est $1/1056$.

b) $\mathcal{P}(E_I = 6\varepsilon_0) = \frac{31}{1056} = 0,029$; $\mathcal{P}(E_I = 9\varepsilon_0) = \frac{72}{1056} = 0,068$; $\mathcal{P}(E_I = 15\varepsilon_0) = \frac{400}{1056} = 0,379$. $\mathcal{P}(E_I = 12\varepsilon_0) = 225/1056 = 0,213$.

d) La distribution en énergie est symétrique. la valeur moyenne de l'énergie est donc égale à la valeur la plus probable, soit $15\varepsilon_0$.

e) En moyenne, le système I a perdu $3\varepsilon_0$ qui ont été fournis au système II.

Exercice 2. 1- *Boîte I* : Pour ce système de 3 particules discernables d'énergie $E_I = 27\varepsilon_0$, nous avons trouvé, dans l'exercice 5 du chapitre 2, deux configurations :

a) 3 particules en $9\varepsilon_0$.

b) 1 particule en $25\varepsilon_0$ et 2 en $\varepsilon_0 \Rightarrow 4$ micro-états.

Boîte II : En consultant la colonne de gauche de la figure donnée dans l'exercice 3 du chapitre 2, on trouve deux configurations possibles :

a) 1 particule en $36\varepsilon_0$ et 2 en ε_0.

b) 1 particule en $25\varepsilon_0$, 1 en $9\varepsilon_0$ et 1 en $4\varepsilon_0$.

Comme les niveaux à une particule ne sont pas dégénérés, le nombre de micro-états est donné par le nombre de permutations réalisables entre les particules, soit 3 pour a) et 6 pour b). Le nombre total de micro-états accessibles au système au temps $t = 0$ est $4 \times (3+6) = 36$.

2- L'énergie totale du système qui doit être conservée malgré les transformations vaut : $E = E_I + E_{II} = (27 + 38)\varepsilon_0 = 65\varepsilon_0$. Au cours des échanges de chaleur toutes les partitions d'énergie qui conservent E sont possibles (on n'écrira que celles pour lesquelles $E_I \leqslant E_{II}$, les symétriques sont aussi à prendre en compte).

$E_I = 3\varepsilon_0$ $E_{II} = 62\varepsilon_0$

I : $\varepsilon_0 + \varepsilon_0 + \varepsilon_0 \Rightarrow$ 1 micro-état.

II : $36\varepsilon_0 + 25\varepsilon_0 + \varepsilon_0 \Rightarrow$ 6 micro-états.

$49\varepsilon_0 + 9\varepsilon_0 + 4\varepsilon_0 \Rightarrow$ 6 micro-états.

Au total 12 micro-états.

$E_I = 6\varepsilon_0$ $E_{II} = 59\varepsilon_0$

I : $4\varepsilon_0 + \varepsilon_0 + \varepsilon_0 \Rightarrow$ 3 micro-états.

II : $49\varepsilon_0 + 9\varepsilon_0 + \varepsilon_0 \Rightarrow$ 6 micro-états.

$25\varepsilon_0 + 25\varepsilon_0 + 9\varepsilon_0 \Rightarrow$ 3 micro-états.

Au total 27 micro-états.

$E_I = 9\varepsilon_0$ $E_{II} = 56\varepsilon_0$

I : $4\varepsilon_0 + 4\varepsilon_0 + \varepsilon_0 \Rightarrow$ 3 micro-états.

II : $36\varepsilon_0 + 16\varepsilon_0 + 4\varepsilon_0 \Rightarrow$ 6 micro-états.

Au total 18 micro-états.

$E_I = 11\varepsilon_0$ $E_{II} = 54\varepsilon_0$

I : $9\varepsilon_0 + \varepsilon_0 + \varepsilon_0 \Rightarrow$ 3 micro-états.

II : $49\varepsilon_0 + 4\varepsilon_0 + \varepsilon_0 \Rightarrow$ 6 micro-états.

$36\varepsilon_0 + 9\varepsilon_0 + 9\varepsilon_0 \Rightarrow$ 3 micro-états.

$25\varepsilon_0 + 25\varepsilon_0 + 4\varepsilon_0 \Rightarrow$ 3 micro-états.

Au total 36 micro-états.

$E_I = 12\varepsilon_0$ $E_{II} = 53\varepsilon_0$

I : $4\varepsilon_0 + 4\varepsilon_0 + 4\varepsilon_0 \Rightarrow$ 1 micro-état.

II : $36\varepsilon_0 + 16\varepsilon_0 + \varepsilon_0 \Rightarrow$ 6 micro-états.

Au total 6 micro-états.

$E_I = 14\varepsilon_0$ $E_{II} = 51\varepsilon_0$

I : $9\varepsilon_0 + 4\varepsilon_0 + \varepsilon_0 \Rightarrow$ 6 micro-états.

II : $49\varepsilon_0 + \varepsilon_0 + \varepsilon_0 \Rightarrow$ 3 micro-états.

$25\varepsilon_0 + 25\varepsilon_0 + \varepsilon_0 \Rightarrow$ 3 micro-états.

Au total 36 micro-états.

$E_I = 17\varepsilon_0$ $E_{II} = 48\varepsilon_0$

I : $9\varepsilon_0 + 4\varepsilon_0 + 4\varepsilon_0 \Rightarrow$ 3 micro-états.

II : $16\varepsilon_0 + 16\varepsilon_0 + 16\varepsilon_0 \Rightarrow$ 1 micro-état.

Au total 3 micro-états.

$E_I = 19\varepsilon_0$ $E_{II} = 46\varepsilon_0$

I : $9\varepsilon_0 + 9\varepsilon_0 + \varepsilon_0 \Rightarrow$ 3 micro-états.

II : $36\varepsilon_0 + 9\varepsilon_0 + \varepsilon_0 \Rightarrow$ 6 micro-états.

Au total 18 micro-états.

$E_I = 21\varepsilon_0$ $E_{II} = 44\varepsilon_0$

I : $16\varepsilon_0 + 4\varepsilon_0 + \varepsilon_0 \Rightarrow$ 6 micro-états.

II : $36\varepsilon_0 + 4\varepsilon_0 + 4\varepsilon_0 \Rightarrow$ 3 micro-états.

Au total 18 micro-états.

$E_I = 22\varepsilon_0$ $E_{II} = 43\varepsilon_0$

I : $9\varepsilon_0 + 9\varepsilon_0 + 4\varepsilon_0 \Rightarrow$ 3 micro-états.

II : $25\varepsilon_0 + 9\varepsilon_0 + 9\varepsilon_0 \Rightarrow$ 3 micro-états.

Au total 9 micro-états.

$E_I = 24\varepsilon_0$ $E_{II} = 41\varepsilon_0$

I : $16\varepsilon_0 + 4\varepsilon_0 + 4\varepsilon_0 \Rightarrow$ 3 micro-états.

II : $36\varepsilon_0 + 4\varepsilon_0 + \varepsilon_0 \Rightarrow$ 6 micro-états.

Au total 18 micro-états.

$E_I = 27\varepsilon_0$ $E_{II} = 38\varepsilon_0$

I : $25\varepsilon_0 + \varepsilon_0 + \varepsilon_0 \Rightarrow$ 3 micro-états.

$9\varepsilon_0 + 9\varepsilon_0 + 9\varepsilon_0 \Rightarrow$ 1 micro-état.

II : $36\varepsilon_0 + \varepsilon_0 + \varepsilon_0 \Rightarrow$ 3 micro-états.

$25\varepsilon_0 + 9\varepsilon_0 + 4\varepsilon_0 \Rightarrow$ 6 micro-états.

Au total 36 micro-états.

$E_I = 29\varepsilon_0$ $E_{II} = 36\varepsilon_0$

I : $16\varepsilon_0 + 9\varepsilon_0 + 4\varepsilon_0 \Rightarrow$ 6 micro-états.

II : $16\varepsilon_0 + 16\varepsilon_0 + 4\varepsilon_0 \Rightarrow$ 3 micro-états.

Au total 18 micro-états.

$E_I = 30\varepsilon_0$ $E_{II} = 35\varepsilon_0$

I : $25\varepsilon_0 + 4\varepsilon_0 + \varepsilon_0 \Rightarrow$ 6 micro-états.

II : $25\varepsilon_0 + 9\varepsilon_0 + \varepsilon_0 \Rightarrow$ 6 micro-états.

Au total 36 micro-états + les configurations symétriques.

Le nombre total de micro-états est donc égal, si les particules sont discernables, à $291 \times 2 = 582$. L'entropie a donc augmenté (transformation irréversible). L'énergie E_I la plus probable se trouve à $32\varepsilon_0$ ou $33\varepsilon_0$ bien qu'il n'existe pas de configuration correspondant à ces énergies. Les configurations interdites dans le cas des fermions sont celles où l'on trouve 3 particules sur le même niveau. Soit $3\varepsilon_0+62\varepsilon_0$, $12\varepsilon_0+53\varepsilon_0$, $17\varepsilon_0+48\varepsilon_0$, ainsi qu'une des configurations de $27\varepsilon_0+38\varepsilon_0$. L'ordre de rangement ne compte plus. Si deux particules sont sur le même niveau on a alors 2 micro-états. Si toutes les particules sont sur des niveaux différents on a $2^3 = 8$ micro-états, soit :

$6\varepsilon_0 + 59\varepsilon_0 \Rightarrow 2 \times (8 + 2) = 20$ micro-états.

$9\varepsilon_0 + 56\varepsilon_0 \Rightarrow 2 \times 8 = 16$ micro-états.

$11\varepsilon_0 + 54\varepsilon_0 \Rightarrow 2 \times (8 + 2 + 2) = 24$ micro-états.

$14\varepsilon_0 + 51\varepsilon_0 \Rightarrow 8 \times (2+2) = 32$ micro-états.
$19\varepsilon_0 + 46\varepsilon_0 \Rightarrow 2 \times 8 = 16$ micro-états.
$21\varepsilon_0 + 44\varepsilon_0 \Rightarrow 8 \times 2 = 16$ micro-états.
$22\varepsilon_0 + 43\varepsilon_0 \Rightarrow 2 \times 2 = 4$ micro-états.
$24\varepsilon_0 + 41\varepsilon_0 \Rightarrow 2 \times 8 = 16$ micro-états.
$27\varepsilon_0 + 38\varepsilon_0 \Rightarrow 2 \times (2+8) = 20$ micro-états.
$29\varepsilon_0 + 36\varepsilon_0 \Rightarrow 8 \times 2 = 16$ micro-états.
$30\varepsilon_0 + 35\varepsilon_0 \Rightarrow 8 \times 8 = 64$ micro-états.
L'évolution est plus réaliste.

Exercice 3. 1- a) Un déterminant change de signe si l'on permute 2 lignes ou 2 colonnes.
b) On utilise $\partial y/\partial x = 0$ et $\partial y/\partial y = 1$.
c) Le déterminant d'un produit de 2 matrices est égal au produit des deux déterminants. Cette propriété conduit au résultat demandé.
2- V est constant et ne joue aucun rôle. $\mu = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_E = -\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_N\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_E$ soit

$$\mu = -\frac{\partial(E,N)}{\partial(S,N)}\frac{\partial(S,E)}{\partial(N,E)} = \frac{\partial(E,N)}{\partial(S,N)}\frac{\partial(S,E)}{\partial(E,N)} = \frac{\partial(E,S)}{\partial(N,S)} = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_S$$

3-
$$\frac{\partial(S,E)}{\partial(V,E)}\frac{\partial(E,V)}{\partial(S,V)} = -\frac{\partial(S,E)}{\partial(S,V)} = -\frac{\partial(E,S)}{\partial(V,S)} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$$

Chapitre 5

Exercice 1. Si l'on néglige l'indiscernabilité des particules, l'entropie vaut :

$$S^* = Nk\,\mathrm{Log}\,(V\varepsilon^{3/2}) + Ns_0.$$

Le volume V est une quantité extensive. Donc, si l'on considère αN particules, le volume devient αV et l'entropie : $S^*_\alpha = \alpha Nk\,\mathrm{Log}\,(\alpha V\varepsilon^{3/2}) + \alpha Ns_0 = \alpha S^* + \alpha Nk\,\mathrm{Log}\,\alpha$. S^* n'est pas une quantité extensive.

Exercice 2. 1- L'espace de phase a 6 dimensions. $\Omega(E) = \int_{E\leqslant H\leqslant E+\delta E}\frac{d^3xd^3p}{h^3} = \frac{V}{h^3}\frac{\partial}{\partial E}\int_{H\leqslant E}d^3p$. $\frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m}$ d'où $\sum_{i=1}^3 p_i\frac{\partial H}{\partial p_i} = 2H$.
2- a) Sachant que $<f> = \frac{\int fd^3xd^3p}{\int d^3xd^3p}$, on utilise la même transformation qu'en 1.
b) On intègre l'expression par parties :

$$\int_{H\leqslant E} p_i\frac{\partial(H-E)}{\partial p_j}d^3xd^3p = V\left[(H-E)p_i\right]_{H=E} - V\int_{H\leqslant E}(H-E)\frac{\partial p_i}{\partial p_j}d^3p = -V\delta_{ij}\int_{H\leqslant E}(H-E)d^3p.$$

c) Posons $G(f(\alpha), g(\alpha), \alpha) = \int_{f(\alpha)}^{g(\alpha)} F(\alpha,x)dx$. Alors :

$$\frac{dG}{d\alpha} = \frac{\partial G}{\partial\alpha} + \frac{\partial G}{\partial g}\cdot\frac{dg}{d\alpha} + \frac{\partial G}{\partial f}\cdot\frac{df}{d\alpha}$$

Or $\frac{\partial G}{\partial\alpha} = \int_{f(\alpha)}^{g(\alpha)}\frac{\partial F(\alpha,x)}{\partial\alpha}dx$, $\frac{\partial G}{\partial f(\alpha)} = -F(\alpha,f(\alpha))$ et $\frac{\partial G}{\partial g(\alpha)} = +F(\alpha,g(\alpha))$. D'où l'équation cherchée.

d) En utilisant le résultat de c), on obtient :

$$\delta_{ij}\frac{\partial}{\partial E}\int_{H\leqslant E}(H-E)d^3xd^3p = -\delta_{ij}\int_{H\leqslant E}d^3xd^3p$$

Soit

$$< p_i\frac{\partial H}{\partial p_j} >= \delta_{ij}\frac{\Phi(E)}{\partial\Phi(E)/\partial E} = \delta_{ij}\frac{1}{\partial \operatorname{Log}\Phi(E)/\partial E} = \delta_{ij}\frac{k}{\partial S/\partial E} = \delta_{ij}kT$$

D'où $< H >= \frac{3}{2}kT$ pour une particule car chaque variable joue un rôle équivalent.

II- Pour un oscillateur on a 3 p_i et 3 x_i.$< H >= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3}\left(p_i\frac{\partial H}{\partial p_i} + q_i\frac{\partial H}{\partial q_i}\right)$. Chaque variable p_i ou q_i est telle que $< x_i\frac{\partial H}{\partial x_i} >= kT$. d'où $< H >= 3kT$.

Exercice 3. 1- Pour un système de N oscillateurs, l'espace de phase a $2N$ dimensions, et le volume des états $V(E)$ est limité par une hyper-ellipsoïde de demi-axes :

$$q_0 = \frac{1}{\omega}\sqrt{\frac{2E}{m}} \qquad \text{et} \qquad p_0 = \sqrt{2mE}$$

2- En généralisant l'expression du volume de l'hypersphère (36) , on a :

$$V(E) = (p_0q_0)^N\ C_{2N} = \left(\frac{2E}{\omega}\right)^N\frac{\pi^N}{N!} = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi E}{\omega}\right)^N$$

La densité d'état $\rho(E)$ accessibles au système d'énergie comprise entre E et $E+dE$, vaut :

$$\rho(E) = \frac{1}{h^N}\cdot\frac{dV(E)}{dE} = \frac{1}{(N-1)!}\cdot\left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^N\cdot\frac{1}{E}$$

3- Traitement quantique. L'énergie, quantifiée, est donnée par :

$$E = \sum_{i=1}^{N}\left(n_i+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega = \hbar\omega\cdot\left(\sum_{i=1}^{N}n_i + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}1\right)$$

ce qui entraîne $\frac{E}{\hbar\omega}$ entier et $\displaystyle\sum_{i=1}^{N}n_i = M = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}$ avec M entier positif donné.

La dégénérescence d'un niveau d'énergie E est donnée par le nombre de façons de fabriquer l'entier $M > 0$ avec les N oscillateurs. D'après l'exercice 9 du chapitre 2 , on trouve une dégénérescence :

$$C_{M+(N-1)}^{(N-1)} = \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!}$$

4- Les niveaux sont séparés par $\hbar\omega$, donc :

$$\rho(E) = \frac{1}{\hbar\omega}\cdot\frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!}$$

dans la limite des grands nombres, ce résultat quantique doit être égal au résultat classique de la question 2. Si $E >> N\hbar\omega$ c'est à dire si $M >> 1$ alors :

$$\frac{(M+N-1)!}{M!} \simeq (M+N-1)(M+N-2).......(M+1) \simeq M^{(N-1)}$$

d'où :

$$\rho(E) \simeq \frac{1}{\hbar\omega}\cdot\frac{M^{(N-1)}}{(N-1)!} \simeq \rho(E) = \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right)^N\cdot\frac{E^{(N-1)}}{(N-1)!}$$

Exercice 4. 1- a) Le nombre de microétats d'énergie E est : $\Omega = C_N^{N_a} = \frac{N!}{N_a!N_b!}$ avec $N = N_a + N_b$ et $E = N_a\varepsilon_a + N_b\varepsilon_b$ d'où :

$$N_a = \frac{E - N\varepsilon_b}{\varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad \text{et} \quad N_b = \frac{N\varepsilon_a - E}{\varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

$$\text{puisque } S^* = k_B \ln \Omega \quad \text{si} \quad N_a = 0 \text{ ou } N \quad \text{alors} \quad S^* = 0$$

b) $N\varepsilon_b < E < N\varepsilon_a$ On a : pour $E_{\max} = N\varepsilon_a$ alors $L = Nl_a$ tandis que pour $E_{\min} = N\varepsilon_b$ alors : $L = Nl_b$.

$S^* = k_B \ln \frac{N!}{N_a!N_b!} \approx k_B \left(N \ln N - \frac{E_{\max}-E}{\Delta E} \ln \frac{E_{\max}-E}{\Delta E} - \frac{E-E_{\min}}{\Delta E} \ln \frac{E-E_{\min}}{\Delta E}\right)$ avec $\Delta E = \varepsilon_a - \varepsilon_b$.

La courbe $S^*(E)$ A une courbure négative, s'annule avec une pente infinie en $E_{\max}$ et en $E_{\min}$. La courbe a un maximum pour $\frac{E_{\max}-E_{\min}}{2}$ où $S^*(E) = Nk_B \ln 2$.

c) On en déduit la température microcanonique :$\frac{1}{T^*} = \partial S^*/\partial E$. D'où :

$$1/T^* = -k_B \left[\frac{\partial N_a}{\partial E}\frac{\partial}{\partial N_a} N_a \ln N_a + \frac{\partial N_b}{\partial E}\frac{\partial}{\partial N_b} N_b \ln N_b\right]$$

$$= \frac{k_B}{\Delta E} \ln \frac{N_b}{N_a} \Longrightarrow T^* = \frac{\Delta E}{k_B}\left[\ln \frac{E_{\max} - E}{E_E_{\min}}\right]^{-1}$$

Au point où $S^*(E)$ est maximum, la courbe donnant $T^*(E)$ possède une asymptote, par conséquent T^* est infinie.

2- Contact thermique avec un gaz parfait. N_p segments, N_g atomes.

a) Température microcanonique :

$$T_g^*(E_g) = \frac{2E_g}{3N_g k_B}$$

ne dépend que de l'énergie cinétique E_g du gaz (positive), donc $T_g^*(E_g) > 0$.

b) Condition d'équilibre : $T_p^*(E_p^f) = T_g^*(E_0 - E_p^f)$.

c) Résolution graphique : on cherche l'intersection entre la courbe donnant $T^*(E)$ avec la droite correspondant à la température du gaz linéaire en énergie. Cette droite de pente négative coupe l'axe horizontal en E_0. L'intersection de la droite avec la branche gauche de la courbe donnant T^*conduit à $T_p^* > 0 \quad \forall E_p^i$.

Chapitre 6

Exercice 1. 1- La probabilité $\mathcal{P}_{1/2}$ de trouver les atomes de gallium dans l'état $P_{1/2}$, d'énergie ε_1 est $\mathcal{P}_{1/2} = \frac{2}{\mathcal{Z}} e^{-\beta\varepsilon_1}$. La probabilité $\mathcal{P}_{3/2}$ de trouver les atomes de gallium dans l'état $\mathcal{P}_{3/2}$, d'énergie $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + \varepsilon$ est $\mathcal{P}_{3/2} = \frac{4}{\mathcal{Z}} e^{-\beta\varepsilon_2}$. D'où : $\frac{\mathcal{P}_{1/2}}{\mathcal{P}_{3/2}} = \frac{1}{2} e^{-\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} = \frac{1}{2} e^{\varepsilon/kT}$

2- Si $T = T_a \Rightarrow \frac{\mathcal{P}_{1/2}}{\mathcal{P}_{3/2}} = \frac{1}{2} e^{\varepsilon/kT_a}$. Si $T = 6T_a \Rightarrow \frac{\mathcal{P}_{1/2}}{\mathcal{P}_{3/2}} = \frac{1}{2} e^{\varepsilon/6kT_a}$. A.N. $T_a = 300K$, $\varepsilon/kT_a = 3,94$ donc $\frac{\mathcal{P}_{1/2}}{\mathcal{P}_{3/2}} = 25,8$. À température ambiante, le gallium est presque intégralement dans l'état le plus bas. Si $T = 6T_a$, on trouve $\frac{\mathcal{P}_{1/2}}{\mathcal{P}_{3/2}} = 0,97$. Il y a alors autant d'atomes dans l'état excité que dans l'état fondamental.

Exercice 2. 1- Si un atome est dans une position interstitielle, son énergie est supérieure de ε à celle d'un atome en position normale (ε_0).

$$\frac{\mathcal{P}_A}{\mathcal{P}_B} = \frac{e^{-\varepsilon_0/kT}}{e^{-(\varepsilon_0+\varepsilon)/kT}} = e^{\varepsilon/kT}$$

2- a) La probabilité d'avoir une configuration bien définie où n atomes en position interstitielle libèrent n positions normales dans une configuration bien définie est $\mathcal{P} = C\exp(-\beta n\varepsilon)$.

b) Pour les n atomes en position interstitielle, on a $C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$ configurations possibles. Ils libèrent n positions normales que l'on a C_N^n manières de distribuer.

c) Donc $\mathcal{P}(n) = C\left(\frac{N!}{n!(N-n)!}\right)^2 e^{-\beta n\varepsilon}$.

d) De la formule de Stirling on tire $\frac{d\,\text{Log}\,n!}{dn} = \text{Log}\,n$. D'où :

$$\frac{d\,\text{Log}\,\mathcal{P}(n)}{dn} = -2\,\text{Log}\,n + 2Log(N-n) - \beta\varepsilon$$

La valeur la plus probable est donnée par $\frac{d\,\text{Log}\,\mathcal{P}(\tilde{n})}{dn} = 0$, soit $\frac{\tilde{n}}{N-\tilde{n}} = e^{-\beta\varepsilon/2}$, ou $\tilde{n} = \frac{N}{1+e^{\beta\varepsilon/2}}$.

Exercice 3. 1- Puisque le ressort est en équilibre, son énergie est uniquement sous forme potentielle $\varepsilon = -mgx + \alpha x^2/2$.

$$\mathcal{P}(x)dx = \frac{1}{\mathcal{Z}}e^{\beta(mgx-\alpha x^2/2)}dx \quad \text{, avec} \quad \mathcal{Z} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta(\alpha x^2/2-mgx)}dx$$

Pour calculer cette intégrale, il faut extraire un carré parfait des termes entre parenthèses : $\frac{\alpha x^2}{2} - mgx = \frac{\alpha}{2}\left(x - \frac{mg}{\alpha}\right)^2 - \frac{m^2g^2}{2\alpha}$. On trouve finalement :

$$\mathcal{Z} = e^{\frac{m^2g^2}{2\alpha kT}}\sqrt{\frac{2\pi kT}{\alpha}}$$

Puisque la distribution de probabilité est une gaussienne, $< x >$ s'identifie avec la valeur la plus probable, donc : $< x >= mg/\alpha$. On retrouve la valeur classique de l'élongation d'un ressort à l'équilibre.

2- Puisque $(\Delta x)^2 = \langle (x- < x >)^2 \rangle$, on peut poser $X = x- < x >= x - mg/\alpha$. Alors :

$$(\Delta x)^2 = \frac{1}{\mathcal{Z}}e^{\beta\frac{m^2g^2}{2\alpha}}\int_{-\infty}^{+\infty} X^2 e^{-\beta\frac{\alpha X^2}{2}}dX = \sqrt{\frac{\beta\alpha}{2\pi}}\frac{\sqrt{\pi}}{2(\beta\alpha/2)^{3/2}} = \frac{1}{\beta\alpha}$$

Les fluctuations sont égales à $(\Delta x)^2 = \frac{kT}{\alpha}$. La pesée sera possible si $\sqrt{\frac{kT}{\alpha}} \leqslant \frac{mg}{\alpha}$, soit $m \geqslant M_{\min} = \sqrt{\alpha kT}/g$.

Exercice 4. 1- $S - S_0 = -k\sum_r \mathcal{P}_r\,\text{Log}\,\mathcal{P}_r + k\sum_r \mathcal{P}_r^{(0)}\,\text{Log}\,\mathcal{P}_r^{(0)}$. On ajoute et on soustrait $\sum_r \mathcal{P}_r\,\text{Log}\,\mathcal{P}_r^{(0)}$ de sorte que l'on peut écrire :

$$S - S_0 = k\sum_r \mathcal{P}_r\,\text{Log}\,\frac{\mathcal{P}_r^{(0)}}{\mathcal{P}_r} + k\sum_r\,\text{Log}\,\mathcal{P}_r^{(0)}(\mathcal{P}_r^{(0)} - \mathcal{P}_r)$$

en utilisant la définition de $\mathcal{P}_r^{(0)}$ dans $\text{Log}\,\mathcal{P}_r^{(0)}$, on trouve :

$$S - S_0 = k\sum_r \mathcal{P}_r\,\text{Log}\,\frac{\mathcal{P}_r^{(0)}}{\mathcal{P}_r} - k\,\text{Log}\,\mathcal{Z}\left(\sum_r \mathcal{P}_r^{(0)} - \sum_r \mathcal{P}_r\right) - \beta k\left(\sum_r E_r\mathcal{P}_r^{(0)} - \sum_r E_r\mathcal{P}_r\right)$$

or

$$\sum_r E_r \mathcal{P}_r = \sum_r E_r \mathcal{P}_r^{(0)} =< E >$$

On retrouve la relation demandée.

2- L'inégalité $\text{Log}\, x \leqslant x - 1$ a été démontrée dans l'exercice 2 du chapitre 3. Si on l'applique à la formule de la première question, on trouve :

$$S - S_0 = k \sum_r \mathcal{P}_r \,\text{Log}\, \frac{\mathcal{P}_r^{(0)}}{\mathcal{P}_r} \leqslant k \sum_r \mathcal{P}_r \left(\frac{\mathcal{P}_r^{(0)}}{\mathcal{P}_r} - 1 \right) = k \sum_r \mathcal{P}_r^{(0)} - k \sum_r \mathcal{P}_r$$

Soit $S \leqslant S_0$ puisque les deux distributions sont normalisées. Cette inégalité signifie que pour un système dont l'énergie moyenne est fixée, l'entropie maximale est obtenue pour la distribution canonique. Nous obtenons le même résultat qu'avec les multiplicateurs de Lagrange.

Exercice 5. La distribution en impulsion est donnée par l'équation (65) que l'on peut écrire dans ce cas sous la forme :

$$\mathcal{P}(\mathbf{p})d\mathbf{p} = \frac{d\mathbf{p} e^{-\beta \mathbf{p}^2/2m}}{C_1 C_2} \int_0^H e^{-\beta mgz} dz \int dxdy$$

Le domaine d'intégration associé aux variables x et y est le cercle de rayon $r = zR/H$. La constante C_2 est définie comme : $C_2 = \int_0^H dz e^{-\beta mgz} \int dxdy$, sur le même contour. Finalement, on trouve : $\mathcal{P}(\mathbf{p})d\mathbf{p} = \frac{1}{C_1} e^{-\beta \mathbf{p}^2/2m} d\mathbf{p}$. C'est à dire que la distribution en impulsion est indépendante de la forme du récipient.

Exercice 6. Dans un repère lié au laboratoire, une molécule de gaz située à la distance r de l'axe du cylindre est soumise à une force radiale $\mathbf{F} = m\omega^2 \mathbf{r}$ qui dérive du potentiel $\mathcal{U} = -\int \mathbf{F} d\mathbf{r} = -m\omega^2 r^2/2 + \text{C}^{\text{te}}$. L'énergie totale de la molécule vaut dans le repère tournant $\varepsilon = p^2/2m - m\omega^2 r^2/2$.

1- La fonction de partition $\mathcal{Z}$ d'une molécule est obtenue en intégrant sur l'espace de phase total, soit :

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{h^3} \int_V r dr d\theta dz \exp(m\omega^2 r^2/2kT) \int exp(-p^2/2mkT) d\mathbf{p}$$

$$\mathcal{Z} = \frac{2\pi H}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \frac{kT}{m\omega^2} \left(exp(\frac{m\omega^2 \mathcal{R}^2}{2kT}) - 1 \right)$$

Soit un cylindre creux, d'axe commun à la centrifugeuse. Son rayon est r, son épaisseur dr et son volume $dV = 2\pi\, rH\, dr$. On a $P(r) = \frac{N(r)}{2\pi r H dr} kT = \rho(r) kT$, où $\rho(r)$ représente le nombre d'atomes par unité de volume à la distance r de l'axe. (6) donne :

$$\rho(r) = \frac{d^3 N}{d\mathbf{r}} = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{Z} h^3} \int d\mathbf{p} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT} + \frac{m\omega^2 r^2}{2kT} \right),$$

où l'on effectue l'intégration sur tout l'espace des impulsions. On trouve finalement :

$$P(r) = \rho(r) kT = \frac{\mathcal{N} m\omega^2}{2\pi H} \frac{\exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{m\omega^2 \mathcal{R}^2}{2kT}\right) - 1\right]}$$

2- Calculons $m\omega^2 r^2/2kT$ dans cet exemple. Il vaut $M\omega^2 r^2/2RT \leqslant 4 \times 10^{-2}$. Les 2 exponentielles sont voisines de 1, donc on peut effectuer un développement limité au premier ordre : $P(r) = \frac{\mathcal{N}kT}{\pi H \mathcal{R}^2}\left(1 + \frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right) = \frac{RT}{V}\left(1 + \frac{M\omega^2 r^2}{2RT}\right)$. D'où $\frac{P(r)}{P(0)} = 1 + \frac{M\omega^2 r^2}{2RT} \leqslant 1 + 4 \times 10^{-2}$. La variation de pression entre l'axe du cylindre et sa surface est de 4% .

Exercice 7. 1- Pour un ion dans l'état quantique défini par m et J, (74) donne :

$$\mathcal{P}_m = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta m \mathcal{G} M_B B} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-mx}$$

avec $\mathcal{Z} = \sum_{m=-J}^{+J} e^{-mx}.N_m = \frac{N}{\mathcal{Z}} e^{-mx}$, où N est le nombre total d'ions du solide.

2- En utilisant (132) on trouve $\mathcal{Z} = e^{Jx}\frac{1-e^{-(2J+1)x}}{1-e^{-x}} = \frac{\text{sh}\,[(J+1/2)x]}{\text{sh}\,(x/2)}$.

3- Par définition $M_z = \sum_{m=-J}^{+J} N_m M_{z,m} = -M_B \mathcal{G}\frac{N}{\mathcal{Z}} \sum_{m=-J}^{+J} m e^{-mx}$. Si l'on admet que l'on peut considérer x comme une variable continue :

$$M_z = N\mathcal{G}M_B \frac{\partial \operatorname{Log} \mathcal{Z}}{\partial x} = N\mathcal{G}M_B[(J + 1/2)\coth((J + 1/2)x) - 1/2\coth(x/2)].$$

C'est la fonction de Brillouin pour une particule de spin J. $< M_z >= M_z/N$.

4- Les cas limites a) $x \gg 1$ et b) $x \ll 1$ correspondent respectivement à B intense ou T faible et à B faible ou T élevée. a) $\coth(x/2)$ et $\coth((J + 1/2)x)$ tendent vers 1 donc $M_z \simeq N\mathcal{G}M_B J$. Il y a saturation du moment magnétique, car tous les ions s'alignent dans l'état $m = -J$ qui correspond à l'énergie la plus basse et à $M_{z,m}$ maximum. b) $\coth(x) = \frac{\text{ch}\,x}{\text{sh}\,x} \simeq \frac{1+x^2/2}{x+x^3/6} \simeq \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$. Cela donne $M_z = N\mathcal{G}M_B \frac{J(J+1)x}{3} = N\mathcal{G}^2 M_B^2 B \frac{J(J+1)}{3kT}$, qui conduit à une loi de la forme $M_z = \frac{CB}{T}$. C est la constante de Curie. Elle vaut $C = N\mathcal{G}^2 M_B^2 J(J + 1)/3k$.

Exercice 8. 1- En utilisant la valeur de $\varepsilon_{n_x n_y n_z}$ donnée dans l'exercice 2 du chapitre 2, on trouve :

$$\mathcal{Z} = e^{-\frac{3\hbar\omega}{2kT}} \left(\sum_{n_x=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega n_x}{kT}}\right)\left(\sum_{n_y=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega n_y}{kT}}\right)\left(\sum_{n_z=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega n_z}{kT}}\right)$$

Chacun de ces termes est identique au membre de droite de (129). L'équation (134) peut donc être utilisée directement, soit : $\mathcal{Z} = \frac{1}{[2\,\text{sh}\,(\beta\hbar\omega/2)]^3}$.

2- $E = -N\left(\frac{\partial \operatorname{Log} \mathcal{Z}}{\partial \beta}\right)_V$. Soit, en utilisant (136) $E = 3N\frac{\hbar\omega}{2}\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)$. La valeur moyenne $< E >= E/N$ est égale à 3 fois la valeur donnée par (136). Chaque direction contribue de façon indépendante à cette valeur et l'on a pour les valeurs moyennes :

$$< E_x >=< E_y >=< E_z >=< E > /3 = \text{formule (136)}.$$

3- De la définition de la capacité calorifique molaire C_V et des formules (10) et (137), on tire : $C_V = -\frac{1}{kT^2}\left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_V = 3\mathcal{N}k\frac{(\beta\hbar\omega)^2}{4\,\text{sh}^2(\beta\hbar\omega/2)}$. Nous remarquons que E et C_V ne dépendent plus que de $\mathcal{N}$, de ω qui est une caractéristique du solide, et de T. $\beta\hbar\omega$ est une quantité sans dimension, aussi peut-on définir une température fictive caractéristique du solide $\Theta = \hbar\omega/k$.

a) $T \ll \Theta$. $\coth(\beta\hbar\omega) \to 1$ et, à $T = 0$, on a $E = 3\mathcal{N}\hbar\omega/2$. Le comportement de E à basse température est donné par : $E = 3\mathcal{N}\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{3\mathcal{N}\hbar\omega}{e^{\Theta/T}-1} \simeq 3\mathcal{N}\frac{\hbar\omega}{2} + 3\mathcal{N}\hbar\omega e^{-\Theta/T}$. C_V donne la pente de E à l'origine, elle vaut $C_V \simeq 3R\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{-\Theta/T}$ et tend vers zéro.

b) $T \gg \Theta$. Le développement limité de E, calculé en utilisant les résultats de l'exercice 7, vaut : $E \simeq 3\mathcal{N}\frac{\hbar\omega}{2}\left(\frac{2kT}{\hbar\omega}+\frac{\hbar\omega}{6kT}\right) = 3RT\left[1+\frac{1}{12}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2\right]$. À haute température, l'énergie interne tend vers une droite. En développant le sinus hyperbolique, on obtient :

$$C_V = \frac{3R}{\left[1+\frac{1}{3!}\left(\frac{\Theta}{2T}\right)^2+\ldots\right]^2} \simeq 3R\left(1-\frac{\Theta^2}{12T^2}\right).$$

C'est la loi de Dulong et Petit. Le comportement de C_V à basse température, que nous venons de trouver dans le cadre du modèle d'Einstein, est en désaccord avec l'expérience. Celle-ci indique en effet que C_V est proportionnelle à T^3. Nous verrons dans le chapitre 9 comment expliquer ce résultat.

Exercice 9. 1- La molécule vibre suivant son axe donc la fonction de partition et la capacité calorifique d'une molécule du gaz sont données par (134) et (137). La capacité calorifique molaire a la même expression que pour un solide (exercice 8) au facteur trois près.

2- Tous les gaz considérés ont une température caractéristique très supérieure à T. $T \ll \Theta$ donne (*cf.* exercice 8) $C_V \simeq R\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{-\Theta/T}$.

A.N. $C_V(H_2) \simeq C_V(HCl) \simeq 0$. $C_V(Cl_2) \simeq 0,5R$.

Exercice 10. 1- Dans (143), la quantité $\frac{\varepsilon_0}{kT} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2kT}$ est sans dimension. Comme dans les exercices 8 et 9, on définit une température caractéristique du système par $\Theta_{\text{tr}} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2k}$. Dans l'exemple choisi cette température vaut $6\times10^{-17}K$. Quelle que soit T, on aura $\Theta_{\text{tr}}/T \ll 1$.

2- Dans la formule d'Euler-Mac-Laurin, $f(x) = \exp(-\Theta_{\text{tr}}x^2/T)$. L'erreur que l'on commet en assimilant la somme discrète (équation 144) à une intégrale est donnée par une combinaison linéaire de dérivées impaires de $f(x)$ prises en $x = 0$. Or, on observe que celles-ci sont proportionnelles à x, donc nulles en $x = 0$. Il vient :

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\Theta_{\text{tr}}n^2/T} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\Theta_{\text{tr}}n^2/T} - 1 = \int_0^{\infty} e^{-\Theta_{\text{tr}}x^2/T}dx - 1 + \frac{1}{2}$$

Soit, en utilisant l'appendice A4, $\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\Theta_{\text{tr}}n^2/T} = \frac{1}{2}\left(\sqrt{\frac{\pi T}{\Theta_{\text{tr}}}}-1\right)$. Même si $T = 1$ K (cas le plus défavorable) $\sqrt{\pi T/\Theta_{\text{tr}}} \simeq 2\times10^8$. L'équation (144) est donc toujours vérifiée.

Exercice 11. Si dans (128) on remplace la somme discrète par une intégrale, on trouve : $\mathcal{Z} = e^{-\beta\hbar\omega/2}\int_0^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega x}dx = e^{-\beta\hbar\omega/2}/\beta\hbar\omega$. L'énergie moyenne vaut : $< E >= \hbar\omega/2 + kT$et $C_V = k$. Dans le cas des vibrations du solide où interviennent 3 directions indépendantes, nous retrouvons $C_V = 3\mathcal{N}k = 3R$. Cette approximation n'est donc valable que pour $T \gg \Theta$ car alors les niveaux d'énergie sont très rapprochés et la somme discrète peut être approximée par une distribution continue.

Exercice 12. 1- On se trouve dans le cas $T \gg \Theta_{\text{rot}}$. L'énergie moyenne d'une molécule est donnée par l'équation (161). Pour une mole du gaz, on a $E = RT$ et $C_V = R$. C'est une constante dans tout le domaine utile.

2- La fonction $f(x)$ que l'on doit sommer vaut $f(x) = (2x+1)e^{-x(x+1)u}$. L'équation (159) donne $\int_0^{\infty} f(x)dx = \frac{1}{u}$. D'autre part on trouve : $f(0) = 1, f'(0) = \left[\left(2-u(2x+1)^2\right)e^{-x(x+1)u}\right]_{x=0} = 2-u$

et $f'''(0) = -12u + 12u^2 - u^3$. La dérivée cinquième de $f(x)$ est un polynôme dont le terme d'ordre le plus bas est u^2. Puisque l'ordre le plus bas du développement d'Euler-Mac-Laurin est en $1/u$, il suffit de ne garder que les termes linéaires en u pour être au second ordre, soit : $\mathcal{Z} = 1/u + 1/3 + u/15 = (1 + u/3 + u^2/15)/u$. L'équation (86) donne $C_V = \frac{\partial}{\partial T}\left\{RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \text{ Log } \mathcal{Z}\right\}_V$. Puisque $u = \Theta_{\text{rot}}/T$, on a $C_V = Ru^2 \frac{\partial^2}{\partial u^2} \text{ Log } \mathcal{Z}$. Le développement pour les petites valeurs de u de Log $\mathcal{Z}$ donne :

$$\text{Log } \mathcal{Z} = -\text{ Log } u + \left(\frac{u}{3} + \frac{u^2}{15}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{u}{3} + \frac{u^2}{15}\right)^2 = -\text{ Log } u + \frac{u}{3} + \frac{u^2}{90}$$

On a alors $C_V = R\left(1 + \frac{1}{45}\frac{\Theta_{\text{rot}}^2}{T^2}\right)$. C_V atteint sa valeur asymptotique à 1% près pour $T \simeq 1,5\Theta_{\text{rot}}$ qui est une température encore très basse.

Chapitre 7

Exercice 1. 1- a) Les résultats demandés sont donnés par les formules (71), (77), (101) et (103) du chapitre 6.

b) $\mathcal{Z}_i$ est donnée par la formule 1.

c) $F_i = -kT \text{ Log } \mathcal{Z}_i = -kT(N_i \text{ Log } \zeta_i - N_i \text{ Log } N_i + N_i)$ en utilisant la formule de Stirling. $\mu_i = -kT\frac{\partial \text{ Log } \zeta_i}{\partial N_i} = -kT(\text{ Log } \zeta_i - \text{ Log } N_i)$.

2- a) $\sum_{i=1}^{3} \mu_i b_i = -kT \sum_{i=1}^{3}(\text{ Log } \zeta_i - \text{ Log } N_i)b_i = 0$. D'où l'on déduit :

$$\zeta_1^{b_1}\zeta_2^{b_2}\zeta_3^{b_3} = N_1^{b_1}N_2^{b_2}N_3^{b_3} = K_N$$

K_N dépend de la fonction de V et de T au travers des ζ_i de chaque molécule.

Exercice 2. 1- $H \rightleftharpoons H^+ + e^-$.

2- L'atome d'hydrogène a l'énergie $-\varepsilon_0$.

3- $N_H^{-1}N_+N_- = K_N = \mathcal{Z}_H^{-1}\mathcal{Z}_+\mathcal{Z}_-$.

4- a) La fonction de partition d'une particule de spin 0 dans une boîte cubique est calculée dans la section 6.6.3. Elle est donnée par (145). Pour une particule de spin 1/2, on trouve $\mathcal{Z} = 2V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}$.

b) $\mathcal{Z}_+ = \frac{2V}{h^3}(2\pi MkT)^{3/2}$ et $\mathcal{Z}_- = \frac{2V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}$.

c) Puisque $m \ll M$, on a $M_H \simeq M$. Le spin de l'atome est obtenu par composition des spins du proton et de l'électron. Chacune des 2 particules peut être, indépendamment de l'autre, dans l'un de ses deux états possibles. Il y a donc quatre états de spin possibles pour H. Enfin, nous avons vu à la deuxième question que l'énergie de l'état de base de l'atome est plus basse que celle du repère. L'équation (113) du chapitre 6, ajoutée à l'ensemble des propriétés précédentes nous permet d'écrire $\mathcal{Z}_H = 4\frac{V}{h^3}(2\pi MkT)^{3/2}e^{\varepsilon_0/kT}$.

d) $K_N = \dfrac{\left(\dfrac{2V}{h^3}\right)^2 (2\pi kT)^3(Mm)^{3/2}}{4\dfrac{V}{h^3}(2\pi MkT)^{3/2}e^{\varepsilon_0/kT}} = \frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}e^{-\varepsilon_0/kT}$. On remarque que M n'intervient plus dans la loi d'action de masse.

5- Initialement $N_+ \simeq N_- \simeq 0$. La réaction chimique de la première question permet d'écrire à T : $N_+ = N_- = N_0\xi$. Donc $N_H = N_0 - N_0\xi = N_0(1-\xi) \simeq N_0$. La loi d'action de masse s'écrit alors $\frac{N_0^2\xi^2}{N_0(1-\xi)} \simeq N_0\xi^2 = \frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}e^{-\varepsilon_0/kT}$. A.N. $K_N = 2,5\times 10^{-46}$. $\xi = 1,910^{-34}$.

Exercice 3. 1- Il y a équilibre moléculaire entre les deux enceintes lorsque le débit total à travers l'ouverture est nul.

2- D'après (72), cela signifie $\frac{1}{4}n_1 < v_1 >= \frac{1}{4}n_2 < v_2 >$. L'équation d'état des gaz parfaits donne : $n_1 = \frac{\mathcal{N}P_1}{RT_1} = \frac{P_1}{kT_1}$ et de même $n_2 = \frac{P_2}{kT_2}$. L'équation (57) permet d'exprimer $< v >$ en fonction de la température :

$$< v_1 >= \sqrt{\frac{8kT_1}{\pi m}} \quad \text{et} \quad < v_2 >= \sqrt{\frac{8kT_2}{\pi m}}$$

L'équation d'équilibre moléculaire s'écrit donc $\frac{P_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{P_2}{\sqrt{T_2}}$.

Exercice 4. 1- En suivant le raisonnement de la section 7.5, on trouve (formule 72) que $dn' == \Phi^{(+)}\Delta\mathcal{S}dt = \frac{1}{4}\rho(t) < v_1 > \Delta\mathcal{S}dt = \frac{\rho}{4}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}\Delta\mathcal{S}dt$.

2- La variation du nombre de molécules contenues dans l'ampoule est égal à $-dn'$, d'où : $dn = -\frac{1}{4}\frac{n(t)}{V}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}\Delta\mathcal{S}dt$ (où V est le volume du récipient). En intégrant, on obtient :

$$\text{Log}\,\frac{\rho}{\rho_0} = -\frac{\Delta\mathcal{S}}{4V}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}t.$$

3- Si l'on considère la vapeur d'eau comme un gaz parfait, la pression du gaz est proportionnelle au nombre de molécules contenues dans l'ampoule. Donc $P(t) = P_0\exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{S}}{4V} < v > t\right)$.

A.N. $t = 3$s. Cette méthode permet de faire le vide très rapidement.

Exercice 5. 1- Pour calculer dn, il suffit de suivre le raisonnement conduisant à la formule (63). Dans cet exercice, nous considérons les atomes déjà sortis du four. Ils ont tous un vecteur vitesse parallèle à $\hat{n}$. Comme ce sont des particules libres, nous pouvons écrire : $dn = \rho A d\mathcal{S}dt\ v\ v^2\exp\left(-\beta mv^2/2\right)dv$

2- Le module de la vitesse la plus probable $\tilde{v}$ peut être obtenu en recherchant le maximum de la fonction $v^3e^{-\beta mv^2/2} = f(v)$. $\frac{df}{dv} = 0$ conduit à $\tilde{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$. Cette vitesse est supérieure à la vitesse la plus probable (52) calculée dans le four.

3- La distribution s'annule pour $v = 0$ et tend vers 0 pour $v \to \infty$. Elle a son maximum pour $\tilde{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$. La courbe n'est pas symétrique.

4- $< v >= \frac{A'}{\rho}\int_0^\infty vf(v)dv$ et $\sqrt{< v^2 >} = \sqrt{\frac{A'}{\rho}\int_0^\infty v^2f(v)dv}$. Comparée à $g(v)$, la distribution $f(v)$ a son maximum pour une valeur supérieure de la vitesse. Les distributions sont cependant toutes deux normalisées. L'intégrale $vf(v)$ est donc supérieure à $vg(v)$ et $< v >$ est plus grand que le résultat de (54).

Exercice 6. 1- Un atome ayant une vitesse v met un temps $t = D/v$ pour traverser le cylindre. Pendant ce temps, le cylindre a tourné d'un angle $\omega t = \omega D/v$. L'atome heurte le cylindre à l'abscisse curviligne $\mathcal{L} = D^2\omega/2v$.

2- Le nombre dN d'atomes du jet qui peuvent pénétrer dans le cylindre, et qui ont une vitesse dont le module est compris entre v et $v + dv$, vaut (le faisceau est perpendiculaire à la surface percée dans le four et $dt = 1$s) :

$$dN = vf(v)dv = B\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^3 dv$$

Or $\frac{dN}{d\mathcal{L}} = \frac{dN}{dv}\frac{dv}{d\mathcal{L}}$ et $\frac{dv}{d\mathcal{L}} = -\frac{\omega D^2}{2\mathcal{L}^2}$. Donc :

$$dN = -B\left(\frac{\omega D^2}{2}\right)^4 \frac{d\mathcal{L}}{\mathcal{L}^5}\exp\left(-\frac{m\omega^2 D^4}{8kT\mathcal{L}^2}\right) = -C\exp\left(-\frac{m\omega^2 D^4}{8kT}\frac{1}{\mathcal{L}^2}\right)\frac{d\mathcal{L}}{\mathcal{L}^5}.$$

$\tilde{\mathcal{L}}$ est le maximum de la fonction $G(\mathcal{L}) = \frac{e^{-\alpha/\mathcal{L}^2}}{\mathcal{L}^5}$ avec $\alpha = \frac{m\omega^2 D^4}{8kT}$. $\frac{dG}{d\mathcal{L}} = \frac{e^{-\alpha/\mathcal{L}^2}}{\mathcal{L}^6}\left(\frac{2\alpha}{\mathcal{L}^2} - 5\right)$ ce qui donne $\tilde{\mathcal{L}} = \frac{\omega D^2}{2}\sqrt{\frac{m}{5kT}}$. Dans l'exercice précédent, nous avons trouvé que la vitesse la plus probable des atomes dans le jet vaut : $\tilde{v} = \sqrt{3kT/m}$. On en tire $\tilde{\mathcal{L}} = \sqrt{\frac{3}{5}}\frac{\omega D^2}{2\tilde{v}}$. Si tous les atomes avaient cette vitesse $\tilde{v}$, ils frapperaient le cylindre à l'abscisse $\mathcal{L}_0 = \frac{\omega D^2}{2\tilde{v}} = \sqrt{\frac{5}{3}}\tilde{\mathcal{L}}$.

3- $\tilde{v} = 270$ m/s, $\tilde{\mathcal{L}} = 3,5 \times 10^{-3}$ m.

Exercice 7. 1- $< E >= 5NkT/2$.

2- $< E_x >= kT$, $< E_y >= kT$ et $< E_z >= kT/2$.

Exercice 8. 1 et 2- équations (134) et (136) du chapitre 6.

3- Si $kT \ll \hbar\omega$, $< E >= \hbar\omega/2$. Le système est dans son état fondamental (énergie dite de point zéro). Si $kT \gg \hbar\omega$, $< E >= kT$ (théorème d'équipartition qui n'est valable que dans la limite classique).

Chapitre 8

Exercice 1. Posons $C = \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}$. Alors $\Psi = -CV(kT)^{5/2}e^{\mu/kT}$. (37) permet de calculer les quantités suivantes : $N = -\frac{\partial\Psi}{\partial\mu} = -\frac{\Psi}{kT}$ (De cette relation on tire $\mu = -kT$ Log $\left[\frac{V}{N}C(kT)^{3/2}\right]$), $P = -\frac{\partial\Psi}{\partial V} = -\frac{\Psi}{V}$, $S = -\frac{\partial\Psi}{\partial T} = -\frac{5}{2}\frac{\Psi}{T} + \frac{\mu}{kT^2}\Psi$.

L'équation d'état s'obtient en éliminant Ψ entre P et N. On obtient $PV = NkT$. De l'équation d'Euler (équation 30, chapitre 1) on tire :

$$E = TS + \Psi - \mu N = -\frac{5}{2}\Psi + \frac{\mu}{kT}\Psi + \Psi - \frac{\mu}{kT}\Psi = -\frac{3}{2}\Psi$$

d'où, en utilisant l'équation d'état : $E = \frac{3}{2}NkT$.

Exercice 2. 1- Le nombre N d'atomes adsorbés est fixé, La fonction de partition canonique vaut : $Z_c(N, A, T) = C_A^N \cdot e^{\beta N\varepsilon_0}$.

2- $Z_G(\mu, A, T) = \sum_{N=0}^{A} e^{\beta\mu N}\cdot Z_c(N, A, T) = \sum_{N=0}^{A} C_A^N \cdot e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)N} = \left[1 + e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)}\right]^A$.

3- $< N_{ads} >= k_B T \cdot \frac{\partial \ln Z_G}{\partial\mu} = k_B TA \cdot \frac{\partial}{\partial\mu}\ln(1 + e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)}) = A \cdot \frac{e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)}}{1+e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)}} = \frac{A}{1+e^{-\beta(\mu+\varepsilon_0)}} \leqslant A = \theta \cdot A$ avec $\theta(p) = \frac{1}{1+e^{-\beta(\mu+\varepsilon_0)}}$.

4- Atomes du gaz et atomes adsorbés sont en équilibre, donc le potentiel chimique des atomes adsorbés est égal à celui du gaz. Il s'agit d'un gaz parfait donc :

$$Z_c = \frac{z^n}{n!} \qquad \text{avec} \qquad z = \frac{V \cdot (2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3}$$

qui conduit à :

$$F = -k_B T \cdot \ln Z_c = -n k_B T \cdot \left[1 + \ln \frac{V \cdot (2\pi m k_B T)^{3/2}}{n \cdot h^3}\right]$$

le potentiel chimique μ défini par $\partial F/\partial n$ vaut donc : $\mu = -k_B T \cdot \ln \frac{V \cdot (2\pi m k_B T)^{3/2}}{n \cdot h^3}$. La pression du gaz $p = \frac{1}{1+e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)}} = \frac{1}{1+e^{-\beta\varepsilon_0} \cdot \frac{V \cdot (2\pi m k_B T)^{3/2}}{n \cdot h^3}} = \frac{1}{1+p_0(T)/p}$ où $p_0(T)$ est donnée dans le texte.

5- A T fixée $\frac{d\theta}{dp} = \frac{1}{p_0} \frac{1}{(1+p/p_0)^2} \Longrightarrow$ pour la pente à l'origine $1/p_0(T)$ d'où :

$$p_0(T) \approx T^{5/2} \exp\left(-\left(\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right)\right)$$

Si $T \rightarrow 0$ alors $p_0(T) \rightarrow 0$ avec $\frac{d\theta}{dp}$ infinie, mais, si $T \rightarrow \infty$ on a $p_0(T) \rightarrow \infty$ et $\frac{d\theta}{dp}$ est presque nulle. La probabilité $\theta(p)$ se rapproche d'autant plus vite de 1 que la température est plus basse. En conséquence, $< N_{ads} > \approx A$ à très basse température et $< N_{ads} > < A$ à plus haute température à cause de l'agitation thermique.

Chapitre 9

Exercice 1. 1- L'énergie cinétique totale des neutrons est donnée par (36) avec $g = 2$. On a $N = 20$ et $V = 4\pi R^3/3$, d'où $E = 403$ MeV. L'énergie moyenne par nucléon vaut $E/N \simeq 20$ MeV. L'énergie de Fermi (34) vaut $\varepsilon_F = 33,6$ MeV. Si l'énergie de liaison par nucléon vaut 8 MeV, la profondeur du puits de potentiel nucléaire vaut $\varepsilon_F + 8 = 41.6$ MeV. Ce résultat est proche des 45 MeV obtenus avec des modèles plus sophistiqués.

2- Les protons sont chargés. En plus de l'interaction nucléaire attractive, il y a donc la répulsion Coulombienne. Ceci entraîne que le puits de potentiel dans lequel sont placés les protons est moins profond que celui des neutrons. L'énergie coulombienne d'une sphère vaut $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{3}{5} \frac{Z^2 e^2}{R} = 84,2$ MeV. Le puits de potentiel des protons est entouré d'une barrière de potentiel due à l'interaction coulombienne entre un proton et le reste du noyau.

Exercice 2. 1- L'hélium a 2 électrons pour 4 nucléons. $N_e = 6,26 \times 10^{56}$.

2- (34) donne ($g = 2$) $\varepsilon_F = 5,3 \times 10^{-14}$ J $= 0,33$ MeV. ε_F est inférieure à la masse au repos de l'électron (0,511 MeV) et on peut rester dans un cadre non relativiste. Comme $kT = 2,8 \times 10^{-16} \simeq \varepsilon_F/200$, on peut considérer que le gaz est complètement dégénéré.

3- La pression est donnée par (39) : $P = 1,8 \times 10^{22}$ Pa $= 1,8 \times 10^{17}$ atmosphères.

4- L'énergie interne est donnée par (36) ($V = 7,24 \times 10^{20}$m^3 et $\rho = 8,65 \times 10^{35}$ électrons/m^3). Elle vaut $E = \frac{3\hbar^2}{10m} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3} \frac{N_e^{5/3}}{R^2}$. L'énergie de gravitation de l'étoile vaut (en supposant que sa densité est uniforme) : $E_G = -\int_0^R \frac{G\frac{4}{3}\pi r^3 \rho}{r} 4\pi r^2 \rho dr = -\frac{3}{5} G \frac{M^2}{R}$, où G est la constante de gravitation.

L'énergie totale est égale à $E_T = E + E_G$. Elle dépend du rayon R. Elle a un minimum pour $dE_T/dR = 0$, soit $R = \frac{\hbar^2}{4mGm_p^2}\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3}\frac{1}{N_e^{1/3}} = 7 \times 10^6$ m. Cette valeur est à comparer à 5570 km. Sirius semble donc contractée à son rayon d'équilibre. Le modèle donne un résultat satisfaisant.

5- (33) donne $p_F = \hbar\left(\frac{3\pi^2 N_e}{V}\right)^{1/3}$. p_F augmente comme $N_e^{1/3}$. À la limite ultrarelativiste $\varepsilon_F = cp_F = \hbar c\left(3\pi^2\rho\right)^{1/3}$. L'équation (31) permet de calculer

$$< p >= 3p_F/4 \quad \text{et} \quad < \varepsilon >= c < p >= 3\varepsilon_F/4.$$

L'énergie interne du gaz d'électron vaut : $E = \frac{3}{4}c\hbar\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}\frac{N_e^{4/3}}{R} - \frac{12}{5}G\frac{m_p^2 N_e^2}{R}$. Dans la limite ultrarelativiste, les contributions à l'énergie sont toutes deux inversement proportionnelles à R. La première est proportionnelle à $N_e^{4/3}$, la seconde à N_e^2. Cette dernière domine lorsque N_e est grand, ce qui entraîne l'effondrement gravitationnel des étoiles massives. Une façon schématique de déterminer N_{crit} est d'écrire $E = 0$. On trouve $N_{\text{crit}} = \frac{3}{2}\sqrt{\pi}\left(\frac{5}{16}\frac{c\hbar}{Gm_P^2}\right)^{3/2}$, où m_P est la masse du proton. Comme il y a deux fois plus de nucléons que d'électrons on en déduit la masse critique $M_{\text{crit}} = 3,4 \times 10^{30}$ kg, soit 1,7 fois la masse du soleil.

Exercice 3. On reprend le raisonnement de la section 7.5 en tenant compte du fait que l'on a des fermions. Le nombre de particules par unité de volume qui ont une impulsion comprise entre **p** et **p** + d**p** vaut :

$$d^3N_{\mathbf{p}} = \frac{2}{h^3}\frac{d\mathbf{p}}{1 + \exp\left[\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \mu\right)/kT\right]}$$

Orientons la normale de $d\mathcal{S}$ selon l'axe z. Le nombre de particules qui ont une impulsion comprise entre p_z et $p_z + dp_z$ vaut :

$$dN_{p_z} = \int\int_{p_xp_y} d^3N_{\mathbf{p}} = \frac{4\pi mkT}{h^3}dp_z \,\text{Log}\left\{1 + \exp\left(-\left(\frac{\frac{p_z^2}{2m} - \mu}{kT}\right)\right)\right\}$$

(on a évalué l'intégrale ci-dessus en coordonnées cylindriques). Le nombre de particules par unité de surface et par unité de temps qui ont une impulsion comprise entre p_z et $p_z + dp_z$ sont celles qui sont contenues dans un cylindre de hauteur p_z/m et de base unité : $d\Phi_z = \frac{p_z}{m}dN_{p_z}$. Le flux total est obtenu en intégrant $d\Phi_z$ pour p_z variant de 0 à l'infini. On trouve :

$$\Phi = \frac{4\pi kT}{h^3}\int_0^\infty p_z dp_z \,\text{Log}\left\{1 + \exp\left(-\left(\frac{\frac{p_z^2}{2m} - \mu}{kT}\right)\right)\right\}$$

À très basse température, toutes les particules sont dans les orbites les plus basses et $\mu \simeq \varepsilon_F$. Le logarithme dans l'équation ci-dessus devient : $\left(-\frac{p_z^2}{2mkT} + \frac{\mu}{kT}\right)$ et les particules ont une impulsion maximum égale à p_F et :

$$\Phi = \frac{4\pi}{h^3}\int_0^{p_F}\left(-\frac{p_z^3}{2m} + \varepsilon_F p_z\right)dp_z$$

En intégrant l'expression ci-dessus et en utilisant l'équation (34), on obtient : $\Phi = \frac{3}{16}\rho v_F$, où v_F est la vitesse de Fermi.

Exercice 4. L'équation (99) donne $T_B = 0,086$ K.

Exercice 5. 1- (99) donne $T_B = 0,036$ K.

2- $\varepsilon_0 = 3 \times 1,037 \times 10^{-40}$ J, $\varepsilon_1 = 2\varepsilon_0$. La différence d'énergie est $\varepsilon = 3,1 \times 10^{-40}$J. (95) donne $\mu = -\frac{kT}{N} = -2,3 \times 10^{-51}$J. Le rapport des populations est :

$$\frac{n(\varepsilon_1)}{n(\varepsilon_0)} = \frac{\exp(-\mu/kT) - 1}{\exp((\varepsilon - \mu)/kT) - 1} \simeq -\frac{\mu}{\varepsilon} = 7,4 \times 10^{-12}.$$

La distribution de Boltzmann donnerait 1.

Exercice 6. 1- Dans (115) on pose $x = \frac{\hbar\,\omega}{kT}$. Le maximum de $\frac{dE_\omega}{d\omega}$ est alors obtenu en cherchant le maximum de la fonction $y = \frac{x^3}{e^x - 1}$. On trouve $x = 2,82$.

2- $\lambda_M = c/\nu_M = 10^{-6}m = 10000$, ce qui est à la limite entre l'infrarouge et le visible.

3- $T = h\nu_M/2,82k = 3$ K. Pouvoir identifier le rayonnement cosmique qui occupe la totalité de l'espace avec le rayonnement d'un corps noir signifie que dans le passé ce rayonnement a été en équilibre avec la matière. On pense qu'au cours de l'expansion de l'univers la température du rayonnement cosmique a décru jusqu'à atteindre ces 3 K. L'existence de ces propriétés apparaissent aujourd'hui comme une preuve expérimentale de la théorie du Big Bang qui est à l'origine de l'univers.

Exercice 7. 1- $3N = \int_0^{\omega_D} D(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2}(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}) \int_0^{\omega_D} \omega^2 dw$ d'où :

$$\omega_D^3 = \frac{18\pi^2 N}{V\left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}\right)}$$

2- En utilisant la définition ci-dessus de ω_D, on peut écrire $D(\omega)d\omega = \frac{9N}{\omega_D^3}\omega^2 d\omega$.

a) $dN = \dfrac{9N\omega^2 d\omega}{\omega_D^3\left(\exp(\dfrac{\hbar\,\omega}{kT}) - 1\right)}$.

b) $dE = \dfrac{9\hbar N\omega^3 d\omega}{\omega_D^3\left(\exp(\dfrac{\hbar\,\omega}{kT}) - 1\right)}$.

c) $E = \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \dfrac{\omega^3 d\omega}{\left(\exp(\dfrac{\hbar\,\omega}{kT}) - 1\right)}$

d) $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{9N\hbar^2}{kT^2\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \dfrac{\omega^4 \exp(\dfrac{\hbar\,\omega}{kT})d\omega}{\left(\exp(\dfrac{\hbar\,\omega}{kT}) - 1\right)^2}$. On peut définir une température caractéristique du solide, la température de Debye Θ_D par $\Theta_D = \frac{\hbar\,\omega_D}{k}$. On a alors : $C_V = 9kN\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}$.

3- a) Lorsque $T \to 0$, $C_V \to 9kN\frac{4\pi^4}{15}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$ ($C_V \sim T^3$) c'est la loi de Debye.

b) $T \to \infty$, $C_V \to 3kN = 3R$ pour une mole (résultat de la théorie d'Einstein).

Chapitre 11

Exercice 1. Pour calculer l'énergie moyenne, on part de la fonction de partition (12) et on utilise l'équation (6.79).

$$<E>= kT^2 \left(\frac{\partial \operatorname{Log} \mathcal{Z}}{\partial V}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}NkT - a\frac{N^2}{V}$$

Le premier terme correspond au gaz parfait.

La capacité calorifique à volume constant, $C_V = \frac{\partial <E>}{\partial T} = \frac{3}{2}Nk$, est la même que celle d'un gaz parfait.

L'entropie vaut (*cf.* 13) :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk\left[\frac{5}{2} + \operatorname{Log}\left(\frac{V}{N} - b\right) + \frac{3}{2}\operatorname{Log} T + \frac{3}{2}\operatorname{Log}\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)\right]$$

Elle est analogue à celle d'un gaz parfait (équation 7.12) à ceci près qu'il faut remplacer le volume V par $V - V_{\text{ex}}$. L'entropie d'un gaz de van der Waals est plus faible que celle d'un gaz parfait ($S = S_{\text{gp}} + Nk \operatorname{Log}\left(1 - bN/V\right)$).

Le potentiel chimique vaut :

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu_{\text{gp}} + kT \operatorname{Log}\frac{NV}{V - Nb} + \frac{NkTb}{V - Nb} - 2a\frac{N}{V}$$

On peut l'exprimer sous la forme $\mu = (F + pV)/N$.

Exercice 2. 1- $q = 2, 6, 4, 3, 6$

2- $L = \sum_i \sigma_i/N$, $N_+ = N(1+L)/2$, $N_- = N(1-L)/2$ et $M = N\mu L$. Le paramètre L est une mesure directe de la magnétisation du système.

3- $< L >=< \sigma >$ et $E = -\mu BNL - \frac{1}{2}Jq < L > NL$ d'où :

$$< E >= -\mu BN < L > -\frac{1}{2}Jq < L >^2$$

4- Pour un site donné, la différence d'énergie entre les deux configurations vaut :

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_- - E_+ = -Jq <\sigma> [-1 - (+1)] - \mu B[-1 - (+1)] \\ &= 2\mu\left(\frac{Jq}{\mu} < \sigma > +B\right)\end{aligned}$$

Le facteur $\frac{1}{2}$ a disparu car on ne considère ici qu'un seul site et l'interaction vaut $-\mu B\sigma_i - Jq < \sigma >$. Le champ moléculaire vaut :

$$B' = \frac{Jq < \sigma >}{\mu} = \frac{Jq < M >}{N\mu^2}$$

Nous avons :

$$\frac{< N_- >}{< N_+ >} = \exp(-\Delta E/kT) = \exp(-2\mu(B + B')/kT)$$

En utilisant les valeurs de N_- et N_+ obtenues dans la deuxième question, ceci conduit à l'équation demandée.

6- En champ nul ($B = 0$), on obtient :

$$< L_0 >= \tanh\left(\frac{qJ < L_0 >}{kT}\right)$$

On peut résoudre graphiquement cette équation par intersection de deux courbes. Pour cela, on pose $x =< L_0 >$. Les deux courbes sont une droite qui passe par l'origine $y = x$ et la fonction tangente hyperbolique $y = \tanh(qJx/kT)$. Cette dernière passe aussi par l'origine et va de $-\infty$, pour $x = -\infty$, à $+\infty$, pour $x = +\infty$. Au dessus d'une valeur $T = T_c$, ces deux courbes n'ont pas d'autre intersection qu'en $x = 0$. La phase est paramagnétique. Pour $T < T_c$, il y a deux intersections autres que $x = 0$: $x = \pm x_1$. Elles correspondent aux deux états de magnétisation spontanée. La phase est ferromagnétique. Pour $T = T_c$, les 3 solutions se confondent en $x = 0$. La température critique est obtenue lorsque l'argument de la tangente hyperbolique est égal à l'unité, soit $(qJ)/(kT_c) = 1$. Ceci donne $T_c = (qJ)/k$. La température critique ne dépend donc que de l'intensité de l'interaction entre proches voisins et du nombre de ces derniers.

Exercice 3. 1- On utilise les développements suivants au voisinage de $x = 0$:

$$-\frac{-3}{(1+x)^2} = -3 + 6x - 9x^2 + 12x^3 + \mathcal{O}(x^4) \text{ et } \frac{8}{3(1+x)-1} = 4 - 6x + 9x^2 - \frac{27}{3}x^3 + \mathcal{O}(x^4)$$

2- $K_T \propto -\left(\frac{\partial\theta}{\partial \mathsf{p}}\right) \sim \varepsilon^{-1}$

3- $I = \int_g^l \mathsf{v}\, d\mathsf{p} \propto \int_g^l \theta\, d\mathsf{p} = 0$ à ε constant.

4- On travaille à ε constant. $d\mathsf{p} = (-6\varepsilon - \frac{9}{2}\theta^2)d\theta \Rightarrow I = -\frac{9}{8}(\theta_l^4 - \theta_g^4) - 3\varepsilon(\theta_l^2 - \theta_g^2) = 0$. On a, pour ε petit, $\theta_l = -\theta_g$.

5- De $\theta_l = -\theta_g$ et $\mathsf{p}_g = \mathsf{p}_l$, on déduit $\theta \sim (-\varepsilon)^{1/2}$.

Exercice 4. 1- $C \sim \frac{\partial^2 \mathsf{f}_s}{\partial \mathsf{t}^2} \sim \mathsf{f}_s \mathsf{t}^{-2} \sim \xi^{-d}\mathsf{t}^{-2} \sim |\mathsf{t}|^{d\nu-2} = |\mathsf{t}|^{-\alpha} \Rightarrow \alpha = 2 - d\nu$

2- $m \sim \frac{\partial \mathsf{f}_s}{\partial h} \sim \mathsf{f}_s h^{-1} \sim \xi^{-d}h^{-1}$ pour $\mathsf{t} = 0$. Mais comme $\xi \sim |h|^{-y}$ et $\xi \sim |\mathsf{t}|^{-\nu}$ on a $h \sim \xi^{-1/y} \sim |\mathsf{t}|^{\nu/y}$. Donc $m \sim \xi^{-d}(-\mathsf{t})^{\beta^*} \Rightarrow \beta^* = \nu(d - 1/y)$.

3- $m \sim \frac{\partial \mathsf{f}_s}{\partial h} \sim \mathsf{f}_s h^{-1} \sim \xi^{-d}h^{-1} \sim h^{dy-1} \Rightarrow \frac{1}{\delta} = dy - 1$

4- $\chi_T \sim \frac{\partial^2 \mathsf{f}_s}{\partial h^2} \sim \mathsf{f}_s h^{-2} \sim h^{dy-2} \sim (-\mathsf{t})^{-d\nu-2/y}$ d'où $\gamma = \nu(d - 2/y)$.

5- On élimine ν et y de toutes les relations obtenues et on vérifie (54).

Chapitre 12

Exercice 1. On peut obtenir $\mathcal{P}(t)$ par un raisonnement différent de celui utilisé dans la section 12.2.1. En effet, $\mathcal{P}(t)dt$ est égale à la probabilité que la particule ne subisse pas de collision entre 0 et t moins celle qu'elle qu'elle n'en subisse pas entre 0 et $t + dt$. Donc :

$$\mathcal{P}(t)\, dt = P(t) - P(t + dt) = -\frac{dP}{dt}dt$$

Exercice 2. 1- On a

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \qquad \Longrightarrow \qquad N = N_0 e^{-\lambda t}$$

Pour $t = \mathsf{T}$, $N = N_0/2$. Donc $N_0/2 = N_0 \exp(-\lambda \mathsf{T})$ ce qui conduit à $\mathsf{T} = \text{Log } 2/\lambda$.

2- Pour les noyaux A_1, A_2 et A_3, on a :

$$\begin{aligned}\frac{dN_1}{dt} &= -\lambda_1 N_1\\ \frac{dN_2}{dt} &= +\lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2\\ \frac{dN_3}{dt} &= +\lambda_2 N_2\end{aligned}$$

3- Les solutions de ces équations, satisfaisant aux conditions aux limites données sont :

$$\begin{aligned}N_1 &= N_1^0 e^{-\lambda_1 t}\\ N_2 &= \frac{\lambda_1}{\lambda_2-\lambda_1} N_1^0 \left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}\right)\\ N_3 &= N_1^0 \left(1 + \frac{\lambda_1}{\lambda_2-\lambda_1} e^{-\lambda_2 t} - \frac{\lambda_2}{\lambda_2-\lambda_1} e^{-\lambda_1 t}\right)\end{aligned}$$

Exercice 3. 1- Si $b_{\max}$ est le paramètre d'impact maximum, la section efficace σ est donnée par $\sigma = \pi b_{\max}{}^2$. Soit $\sigma = 266$ fm^2. Comme 1 fm= 10^{-13} cm, on en déduit que $\sigma = 2,66$ barns.

2- Un courant de 100 nA de particules de charge 18^+ correspond à un flux de $\Phi = \frac{100\times10^{-9}}{18\times1,6\times10^{-19}} = 3,47\times10^{10}$ particules par seconde. La cible contient $N = \frac{200\times10^{-6}}{197}\times6,02\times10^{23} = 6,1\times10^{17}$ noyaux d'or par cm^2. Il y a donc $n = \sigma N\Phi = (2,66\times10^{-24})\times(6,1\times10^{17})\times(3,47\times10^{10}) = 56\,412$ réactions de fusion par seconde.

3- L'épaisseur de la feuille d'or vaut $\frac{200\times10^{-6}}{19,3} = 10,36\times10^{-6}$cm $= 0,1$ µm.

Exercice 4. L'émission est isotrope, donc $\frac{d\sigma}{d\Omega} = C$, où C est une constante. Or $d\Omega = 2\pi\sin\theta\, d\theta$. Par conséquent :

$$\frac{d\sigma}{d\theta} = \frac{d\sigma}{d\Omega}\frac{d\Omega}{d\theta} = 2\pi\sin\theta\; C$$

Exercice 5. 1- On a, si v_1 est la vitesse du projectile :

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\mu v_{\text{rel}}^2 = \frac{1}{2}\mu v_1^2 = \frac{1}{2}\frac{A_1 A_2}{A_1+A_2} v_1^2 = \frac{A_2}{A_1+A_2}E_1$$

puisque la vitesse de la cible est nulle ($v_2 = 0$). Les quantités A_1 et A_2 représentent respectivement la masse du projectile et celle de la cible. De même :

$$E = E_1 - \varepsilon = \frac{A_1}{A_1+A_2}E_1$$

La masse d'un noyau est celle d'une mole divisée par le nombre d'Avogadro. Ce dernier s'élimine dans le rapport $A_2/(A_1+A_2)$ et :

$$\varepsilon = \frac{197}{1+197}E_1 = 99,49\text{MeV} \quad \text{et} \quad E = \frac{1}{1+197}E_1 = 0,51\text{MeV}$$

2- En cinématique inverse on a $\varepsilon = 0,51$ MeV et $E = 99,49$ MeV. Pour être le plus efficace, il faut envoyer le noyau léger sur le noyau lourd au repos et non l'inverse.

Exercice 6. On pourrait directement calculer le jacobien de la transformation comme nous l'avons fait dans la section 12.6. Néanmoins, on peut remarquer en examinant (60) que les composantes selon les axes x, y et z sont indépendantes. Calculons, par exemple, comment se transforme $dv_{1x}\,dv_{2x}$:

$$dv_{1x}\,dv_{2x} = |J|dv_{\text{rel}(x)}\,dVx$$

avec :

$$J = \begin{vmatrix} 1 & \frac{m_2}{m_1+m_2} \\ 1 & -\frac{m_1}{m_1+m_2} \end{vmatrix} = -\frac{m_1}{m_1+m_2} - \frac{m_2}{m_1+m_2} = -1$$

On a la même chose pour les composantes y et z, d'où l'égalité cherchée. La même démarche s'applique pour montrer que $d\mathbf{v}'_1\,d\mathbf{v}'_2 = d\mathbf{v}'_{\text{rel}}\,d\mathbf{V}'$.

Il reste à montrer que $d\mathbf{v}_{\text{rel}}\,d\mathbf{V} = d\mathbf{v}'_{\text{rel}}\,d\mathbf{V}'$. Pour cela, on sait que $\mathbf{V} = \mathbf{V}'$, donc $d\mathbf{V} = d\mathbf{V}'$. De plus $v_{\text{rel}} = v'_{\text{rel}}$. Ceci signifie que $\mathbf{v}_{\text{rel}}$ et $\mathbf{v}'_{\text{rel}}$ se déduisent l'un de l'autre par rotation. Cette transformation étant un déplacement, il conserve les longueurs et les angles et donc les éléments de volume. Par conséquent, $d\mathbf{v}_{\text{rel}} = d\mathbf{v}'_{\text{rel}}$.

Exercice 7. 1- À l'équilibre $f = f_0$ et le terme de collisions est nul. Il ne perturbe donc pas l'équilibre.

2- Il n'y a pas de champ extérieur $\Longrightarrow$ $\mathbf{F} = 0$. Le système est homogène dans l'espace $\Longrightarrow f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f(\mathbf{v}, t)$. Par conséquent :

$$Df = -\frac{f - f_0}{\tau} \qquad \text{se réduit à} \qquad \frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

puisque les autres termes sont nuls. La solution de cette équation est :

$$f(t) = f_0 + (f(t = 0) - f_0))\,e^{-t/\tau}$$

où $f(t = 0)$ est la distribution hors d'équilibre au temps $t = 0$ à ne pas confondre avec la distribution d'équilibre f_0.

Exercice 8. 1- On tire de l'équation de Boltzmann :

$$f = f_0 - \tau\frac{\partial f}{\partial t} - \tau\mathbf{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \tau\frac{\mathbf{F}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}}$$

Remplaçons, dans les termes du second membre, f par son expression donnée ci-dessus (processus récursif). On obtient, en se limitant au premier ordre :

$$f = f_0 - \tau\frac{\partial f_0}{\partial t} - \tau\mathbf{v}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} - \tau\frac{\mathbf{F}}{m}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{v}}$$

On remarque que cela revient à prendre $f = f_0$ dans le second membre. Toutefois, la méthode décrite permet d'aller à des ordres supérieurs. Comme f_0 est la distribution d'équilibre, $\frac{\partial f_0}{\partial t} = 0$. Par conséquent :

$$f = f_0 - \tau\mathbf{v}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} - \tau\frac{\mathbf{F}}{m}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{v}}$$

2- Au cours de la relaxation du système, la concentration de particules dans l'espace n'est pas en général celle de l'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre global est beaucoup plus long que celui nécessaire pour atteindre un équilibre local. Le modèle peut être amélioré en ne considérant qu'un petit élément de volume et en supposant que dans celui-ci il y a équilibre local.

3- On obtient pour chaque terme de l'équation de Boltzmann :

$$\int \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{v} = \frac{\partial}{\partial t} \int f\, d\mathbf{v} = \frac{\partial n}{\partial t}$$

$$\int \mathbf{v}\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f\, d\mathbf{v} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \int f\mathbf{v}\, d\mathbf{v} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (n <\mathbf{v}>)$$

$$\int \frac{\mathbf{F}}{m}\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} f\, d\mathbf{v} = \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \int \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} f\, d\mathbf{v} = \mathbf{0}$$

car $f \to 0$ lorsque $v_\alpha \to \pm\infty$. D'où :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}(n <\mathbf{v}>) = 0$$

C'est une équation de continuité qui exprime la conservation locale du nombre de particules.

4-
$$n <\mathbf{v}> = \int \mathbf{v} f\, d\mathbf{v} = \int \mathbf{v} \left(f_0 - \tau \mathbf{v}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} - \tau \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{v}} \right) d\mathbf{v}$$

On a $\int \mathbf{v} f_0\, d\mathbf{v} = 0$. En effet, il s'agit d'intégrales pour les composantes de $\mathbf{v}$ qui sont de la forme $\int_{-\infty}^{+\infty} v_\alpha f_0\, d\mathbf{v}$. Or f_0, la distribution d'équilibre est paire (*cf.* distribution de Maxwell).

La composante x du deuxième terme vaut :

$$\left[-\int \tau \mathbf{v} \left(\mathbf{v}\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) f_0\, d\mathbf{v} \right]_x = -\left[\int v_x^2 \tau \frac{\partial f_0}{\partial x} d\mathbf{v} + v_x v_y \tau \frac{\partial f_0}{\partial x} d\mathbf{v} + v_x v_z \tau \frac{\partial f_0}{\partial x} d\mathbf{v} \right]$$

Les deux dernières intégrales du membre de droite sont nulles car la fonction à intégrer est impaire. Il reste donc :

$$-\int v_x^2 \tau \frac{\partial f_0}{\partial x} d\mathbf{v} = \int v_x^2 \tau \frac{\partial f_0}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial x} d\mathbf{v} = -D_x \frac{\partial n}{\partial x}$$

On obtient des résultats similaires pour les composantes y et z.

Regardons enfin la composante x du troisième terme :

$$-\int v_x \tau \mathbf{F}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{v}} d\mathbf{v} = -\int v_x \tau F_x \cdot \frac{\partial f_0}{\partial v_x} d\mathbf{v} - \int v_x \tau F_y \cdot \frac{\partial f_0}{\partial v_y} d\mathbf{v} - \int v_x \tau F_z \cdot \frac{\partial f_0}{\partial v_z} d\mathbf{v}$$

Les deux dernières intégrales sont nulles par raison de symétrie (fonction à intégrer impaire). Par conséquent :

$$-\int v_x \tau \mathbf{F}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{v}} d\mathbf{v} = -\int v_x \tau F_x \cdot \frac{\partial f_0}{\partial v_x} d\mathbf{v} = n\Gamma_x F_x$$

En récapitulant les différentes composantes, on obtient :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[-D\frac{\partial n}{\partial x} + n\Gamma F_x \right] - \frac{\partial}{\partial y} \left[-D\frac{\partial n}{\partial y} + n\Gamma F_y \right] - \frac{\partial}{\partial z} \left[-D\frac{\partial n}{\partial z} + n\Gamma F_z \right]$$

Soit, de manière plus compacte :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\,\mathrm{div} \left[n\Gamma \mathbf{F} - D\frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} \right]$$

5- Pour un gaz d'électrons $\mathbf{F} = e\mathbf{E}$. L'équation de diffusion s'écrit alors :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\,\mathrm{div} \left[\mu n \mathbf{F} - D\frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} \right]$$

Chapitre 13

Exercice 1. 1- Le flux de particules est $\frac{1}{4}n <v>$. Par conséquent, on a :

$$P_{yz} = \frac{1}{4}n <v> \left[mu_y(-\lambda) - mu_y(\lambda)\right]$$

2- En faisant un développement de taylor autour de $z = 0$, on trouve :

$$P_{yz} = -\frac{1}{2}nm <v> \lambda \frac{\partial u_y}{\partial z} \quad \text{d'où} \quad \eta = \frac{1}{2}nm <v> \lambda$$

3- Les unités sont : Newtons/m^2 pour P_{zy} et Newtons$\times$secondes/m^2 pour η.

4-

$$Q_z = \frac{1}{4}n <v> [\varepsilon(-\lambda) - \varepsilon(+\lambda)]$$

$$Q_z = -\frac{1}{2}n <v> \lambda \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial z} = -K\frac{\partial T}{\partial z} \quad \text{d'où} \quad K = \frac{1}{2}n <v> \lambda \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$$

Le rapport K/η est indépendant de $n <v>$:

$$\frac{K}{\eta} = \frac{1}{m}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = \frac{1}{M}C_v \quad \text{d'où} \quad \frac{KM}{\eta C_v} = 1$$

On trouve que cette dernière relation est vérifiée par les gaz réels à un facteur 2 à 3 près.

Exercice 2. 1- L'équation (47) donne : $M\frac{dv}{dt} = eE - \gamma v + \mathsf{F}(t)$

2- En régime stationnaire, $\frac{dv}{dt} = 0$. Si l'on prend la moyenne de tous les termes de l'équation de Langevin, on trouve : $eE = \gamma << v >>$.

3- $\mu =<< v >> /E = e/\gamma$.

4- $\dfrac{\mu}{D} = \dfrac{e}{kT}$ qui est la relation d'Einstein originale mais qui est aussi parfois appelée relation de Nernst.

Exercice 3. Si nous négligeons le terme transitoire $v(0)\exp(-\gamma t/M)$ qui ne joue un rôle qu'au début du problème, on a $v(t) = \int_0^t e^{-\gamma(t-\tau)/M}F(\tau)\,d\tau$:

$$\begin{aligned} <v(t)v(t')> &= \int_0^{t'}\int_0^t e^{\gamma(t-\tau)/M}e^{\gamma(t'-\tau')/M} <F(\tau)F(\tau')> \,d\tau\,d\tau' \\ &= C\int_0^{t'}\int_0^t e^{\gamma(t-\tau)/M}e^{\gamma(t'-\tau')/M}\delta(\tau-\tau')\,d\tau\,d\tau' \\ &= \frac{CM}{2\gamma}\left[e^{-\gamma(t-t')/M} - e^{-\gamma(t+t')/M}\right] \end{aligned}$$

Si t et t' sont grands mais $t - t'$ petit, *i.e.* si l'on atteint un régime stationnaire, on a :

$$<v(t)v(t')>= \frac{CM}{2\gamma}e^{-\alpha(t-t')}$$

On voit que la mémoire est perdue au bout d'un temps de l'ordre de M/γ. Cela signifie que $v(t')$ diffère de manière appréciable de $v(t)$ au bout d'un temps de l'ordre de M/γ.

Exercice 4. En partant de (51), on obtient :

$$\begin{aligned} <v^2(t)> &= v^2(0)e^{-2\alpha t} + 2e^{-2\alpha t}v(0)\int_0^t e^{\alpha\tau} <\mathsf{F}(t)> \, d\tau \\ &+ e^{-2\alpha t}\int_0^t\int_0^t e^{\alpha(\tau+\tau')} <\mathsf{F}(\tau)\mathsf{F}(\tau')> \, d\tau\, d\tau' \end{aligned}$$

Le deuxième terme est nul en raison de l'hypothèse d'isotropie du fluide et nous avons évalué le troisième terme (*cf.* 54). On obtient finalement :

$$<v^2(t)>= v^2(0)e^{-2\alpha t} + \left(\frac{kT}{M} - v^2(0)\right)\left(1 - e^{-2\alpha t}\right)$$

On peut remarquer que, si on part de l'équilibre $v^2(0) = kT/M$ (théorème d'équipartition), on reste à l'équilibre et il n' a aucune tendance à s'en éloigner.

Exercice 5. 1- La particule qui est en $x - \Delta x$ au temps t a une probabilité p d'aller en x. Si elle est en $x + \Delta x$ au temps t, elle a la probabilité q d'aller en x. L'équation cherchée est donc :

$$P(x, t + \Delta t) = \mathsf{q}P(x + \Delta x, t) + \mathsf{p}P(x - \Delta x, t)$$

2- Développons chaque terme de l'équation ci-dessus à l'ordre indiqué dans l'énoncé ($P \sim P(x, t)$) :

$$\begin{aligned} P(x, t + \Delta t) &= P + \Delta t\frac{\partial P}{\partial t} \\ P(x \pm \Delta x, t) &= P \pm \Delta x\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2}\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \end{aligned}$$

D'où :

$$P + \Delta t\frac{\partial P}{\partial t} = (\mathsf{p} + \mathsf{q})P - (\mathsf{p} - \mathsf{q})\Delta x\frac{\partial P}{\partial x} + (\mathsf{p} + \mathsf{q})\frac{(\Delta x)^2}{2}\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}$$

Soit, en tenant compte que $\mathsf{p} + \mathsf{q} = 1$:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -D^{(1)}\frac{\partial P}{\partial x} + D^{(2)}\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}$$

avec $D^{(1)} = (\mathsf{p} - \mathsf{q})\frac{\Delta x}{\Delta t}$ et $D^{(2)} = \frac{(\Delta x)^2}{2\Delta t}$

Annexe

A.1 DÉRIVÉES PARTIELLES

En thermodynamique et en physique statistique, on considère souvent des fonctions de trois variables (ou plus) : $f(x, y, z)$. Ainsi, l'énergie interne $E = E(S, V, N)$ dépend de S, V et N. Si deux des variables sont maintenues constantes, y et z par exemple, $f(x, y, z)$ devient alors une fonction de la seule variable x. La dérivée par rapport à x est appelée dérivée partielle et se note $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}$. Les indices y et z indiquent que les variables y et z sont maintenues constantes au cours de la dérivation. La différentielle totale de f s'écrit :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} dz \qquad (1)$$

Si l'on remplace les variables x, y et z par de nouvelles variables u, v et w, les formules de transformation s'écrivent :

$$x = x(u, v, w) \quad , \quad y = y(u, v, w) \quad \text{et} \quad z = z(u, v, w) \qquad (2)$$

u, v et w étant les nouvelles variables indépendantes, on en déduit :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_{v,w} du + \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_{u,w} dv + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_{u,v} dw \qquad (3)$$

ainsi que des relations analogues pour dy et dz. En utilisant ces expressions dans (1), on obtient en regroupant les termes :

$$\begin{aligned} df \;=\; & \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_{v,w}+\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_{v,w}+\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_{v,w}\right]du \\ + & \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_{u,w}+\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}\left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_{u,w}+\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}\left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_{u,w}\right]dv \\ + & \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}\left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_{u,v}+\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}\left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_{u,v}+\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}\left(\frac{\partial z}{\partial w}\right)_{u,v}\right]dw \end{aligned} \quad (4)$$

Comme les variables u, v et w sont indépendantes, on a :

$$f(x,y,z) = f\{x(u,v,w), y(u,v,w), z(u,v,w)\} = f(u,v,w) \quad (5)$$

donc :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_{v,w} du + \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{u,w} dv + \left(\frac{\partial f}{\partial w}\right)_{u,v} dw \quad (6)$$

En identifiant les différents termes de (4) et (6) on obtient :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_{v,w} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_{v,w}+\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_{v,w}+\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_{v,w} \quad (7)$$

et des relations analogues pour $\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{u,w}$ et $\left(\frac{\partial f}{\partial w}\right)_{u,v}$. En particulier, le changement de variable (2) peut être choisi tel que $x = u$ (on conserve la variable x). Dans ce cas (7) devient :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_{v,w} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}+\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_{v,w}+\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_{v,w} \quad (8)$$

Il arrive souvent que les variables x, y et z ne soient pas indépendantes car $f(x,y,z) = C$, où C est une constante (lorsque $f = E$, l'énergie interne du système est constante et il s'agit d'un système isolé). Dans ce cas, on n'a que deux variables indépendantes et la troisième, z par exemple, peut s'exprimer en fonction des deux autres : $z = z(x,y)$. Comme f est constante, on a $df = 0$. Si z est constante on a aussi $dz = 0$. Ces deux conditions permettent d'écrire (1) comme :

$$0 = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}+\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{f,z} \quad (9)$$

où $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{f,z}$ signifie que la dérivation se fait à f et z constants. On peut réécrire (9) sous la forme :

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{f,z} = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}} \tag{10}$$

Par des raisonnements identiques on trouverait des relations analogues pour les variables (y, z) et (x, z). Pour obtenir (9) nous avons divisé (1) par dx en tenant compte des conditions $df = 0$ et $dz = 0$. Si nous avions divisé par dy nous aurions obtenu :

$$0 = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{f,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} \quad \text{soit} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{f,z} = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}}{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}} \tag{11}$$

En comparant (10) et (11) on en déduit le résultat important :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{f,z} = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{f,z}} \tag{12}$$

En utilisant (10) et les relations analogues, on obtient :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{f,z}\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_{f,x}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{f,y} = \left[-\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}}{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}}\right]\left[-\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}}\right]\left[-\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}}{\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}}\right] = -1 \tag{13}$$

Si nous supposons maintenant que x, y et z dépendent d'une seule variable u : $x = x(u)$, $y = y(u)$ et $z = z(u)$, on a :

$$df = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}\frac{dx}{du} + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}\frac{dy}{du} + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}\frac{dz}{du}\right]du \tag{14}$$

Si, comme précédemment, on étudie le cas $dz = 0$, on obtient :

$$\frac{\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_{f,z}}{\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_{f,z}} = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}} \quad \text{soit en utilisant (10)} \quad \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{f,z} = \frac{\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_{f,z}}{\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_{f,z}} \tag{15}$$

Le lecteur pourra consulter avec profit l'exercice 3 du chapitre 5 qui utilise une autre méthode, basée sur les jacobiens, pour évaluer les dérivées partielles.

A.2 LES MULTIPLICATEURS DE LAGRANGE

Pour trouver un extremum de la fonction $f(x_1, x_2, ..., x_n)$, où x_1, x_2,..., x_n sont des variables indépendantes, il faut que :

$$df = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i = 0 \tag{16}$$

comme dx_1, dx_2,..., dx_n peuvent varier indépendamment, cela conduit aux conditions :

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} = \frac{\partial f}{\partial x_2} = ... = \frac{\partial f}{\partial x_n} = 0 \tag{17}$$

Supposons à présent que l'on cherche un extremum de la fonction $f(x_1, x_2, ..., x_n)$ en supposant que les variables sont liées entre elles par les contraintes :

$$g_\alpha(x_1, x_2, ..., x_n) = 0 \qquad \alpha = 1 \text{ à } m \tag{18}$$

On n'a plus n variables indépendantes, mais $n-m$. Une manière de résoudre ce problème serait d'exprimer m variables en fonction des $n - m$ autres qui sont choisies comme variables indépendantes. Les contraintes (18) donnent :

$$dg_\alpha = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial g_\alpha}{\partial x_i} dx_i = 0 \tag{19}$$

Pour résoudre le problème avec contraintes, il suffit d'éliminer m différentielles parmi les n et d'exprimer df en fonction des $n - m$ différentielles indépendantes choisies dx_k. L'extremum est obtenu en annulant chaque terme associé à ces différentielles dx_k. Cette procédure est néanmoins compliquée et il est plus simple d'utiliser la méthode des *multiplicateurs de Lagrange* que nous allons décrire ci-dessous. Dans ce but considérons la fonction :

$$\mathcal{F} = f + \sum_{\alpha=1}^{m} \lambda_\alpha g_\alpha \tag{20}$$

où λ_α sont des *constantes* appelées *paramètres de Lagrange*. Cette fonction est extremum si :

$$d\mathcal{F} = df + \sum_{\alpha=1}^{m} \lambda_\alpha dg_\alpha = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} + \lambda_\alpha \sum_{\alpha=1}^{m} \frac{\partial g_\alpha}{\partial x_i} \right) dx_i = 0 \tag{21}$$

Comme notre problème a $n - m$ variables indépendantes, et non n, on ne peut pas annuler chaque terme associé à dx_i. Toutefois, nous avons introduit m paramètres λ_α. Nous pouvons les choisir de telle manière qu'ils annulent m termes parmi les n, par exemple les m premiers :

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{\alpha=1}^{m} \lambda_\alpha \frac{\partial g_\alpha}{\partial x_i} = 0 \quad \text{pour} \quad 1 \leqslant i \leqslant m \tag{22}$$

Avec ce choix, il nous reste $n - m$ termes dx_i qui peuvent alors être choisis comme indépendants. On doit donc avoir :

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{\alpha=1}^{m} \lambda_\alpha \frac{\partial g_\alpha}{\partial x_i} = 0 \quad \text{pour} \quad m+1 \leqslant i \leqslant n \qquad (23)$$

ce qui revient, dans la pratique, à chercher l'extremum de la fonction $\mathcal{F}$ définie par (20) *comme si* les différentielles dx_i étaient indépendantes (les paramètres de Lagranges sont des constantes). Un tel calcul conduit à un (ou plusieurs) extrema qui dépendent des paramètres de Lagrange λ_α. Ceux-ci sont alors déterminés par les équations (18).

A.3 FORMULES ET INTÉGRALES UTILES

A.3.1 L'approximation de Stirling

La fonction factorielle : $n! = 1 \times 2 \times 3 \times \ldots \times (n-1) \times n$ devient bien vite incalculable lorsque n est grand. On peut néanmoins l'évaluer avec une excellente approximation en remarquant que :

$$\text{Log}\, n! = \sum_{i=1}^{n} \text{Log}\, i \simeq \int_1^n \text{Log}\, x dx = [x \,\text{Log}\, x - x]_1^n = n \,\text{Log}\, n - n + 1 \qquad (24)$$

Lorsque $n \gg 1$, on obtient l'approximation de Stirling :

$$\text{Log}\, n! = n \,\text{Log}\, n - n \qquad (25)$$

qui est excellente pour les nombres mis en jeu en physique statistique. Lorsque n est petit, on utilise parfois une approximation plus précise :

$$\text{Log}\, n! = n \,\text{Log}\, n - n + \frac{1}{2} \text{Log}\,(2\pi n) \quad \text{soit} \quad n! = \sqrt{2\pi n}\, n^n\, e^{-n} \qquad (26)$$

Si $n = 10^{24}$ (25) et (26) donnent pratiquement le même résultat (la contribution du dernier terme de (26) est $\sim 5 \times 10^{-25}$ fois plus faible que les précédents). Par contre, si $n = 20$ la formule de Stirling donne le résultat avec 6% d'erreur alors que (26) permet d'obtenir une approximation à 0,01% .

A.3.2 Fonction Gamma

On appelle *fonction gamma*, l'intégrale définie suivante :

$$\Gamma(n+1) = \int_0^\infty x^n e^{-x} dx \qquad \text{pour}\, n > -1 \qquad (27)$$

Par intégration par parties, on peut établir la relation suivante :

$$\Gamma(n+1) = \int_0^\infty x^n e^{-x} dx = -\left[x^n e^{-x}\right]_0^\infty + n \int_0^\infty x^{n-1} e^{-x} dx = n\Gamma(n) \qquad (28)$$

si n est entier $\Gamma(1) = \int_0^\infty e^{-x} dx = 1$, d'où $\Gamma(n+1) = n!$. La définition (27) permet de généraliser la notion de factorielle à des nombres non entiers. Pour les nombres n

demi-entiers, on calcule $\Gamma(n)$ en utilisant la relation de récurrence (28) et la propriété $\Gamma(\frac{1}{2}) = \left(-\frac{1}{2}\right)! = \sqrt{\pi}$ qui sera établie plus bas. En utilisant les résultats ci-dessus, on en déduit, après un changement de variable élémentaire, que :

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \quad \text{pour } n \text{ entier} \tag{29}$$

A.3.3 Intégrales de la forme $\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x^2} dx$

Soit :

$$I_n = \int_0^\infty x^n e^{-\alpha x^2} dx \quad \text{et} \quad J_n = \int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx \tag{30}$$

Les cas qui nous intéressent en physique statistique sont ceux pour lesquels n est un nombre entier. Calculons d'abord l'intégrale J_0. Pour cela, nous passons par l'intermédiaire de J_0^2 que nous savons évaluer en coordonnées polaires :

$$\begin{aligned} J_0^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha y^2} dy = \int\int e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx\, dy \\ &= \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\infty r e^{-\alpha r^2} dr = \frac{\pi}{\alpha} \end{aligned} \tag{31}$$

d'où $J_0 = \sqrt{\dfrac{\pi}{\alpha}}$. On remarquera que $J_{2n+1} = 0$ car la fonction à intégrer est impaire et que $J_{2n} = 2I_{2n}$ car la fonction à intégrer est paire. L'intégrale I_n peut s'évaluer par récurrence en remarquant que :

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^\infty x^n e^{-\alpha x^2} dx = \int_0^\infty x^n \frac{\partial}{\partial \alpha} e^{-\alpha x^2} dx = -\int_0^\infty x^{n+2} e^{-\alpha x^2} dx = -I_{n+2} \tag{32}$$

d'où :

$$I_{n+2} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} I_n \tag{33}$$

donnons quelques valeurs particulières :

$$I_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\,,\ I_2 = \frac{1}{4\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\,,\ I_4 = \frac{3}{8\alpha^2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\,;\ I_1 = \frac{1}{2\alpha}\,,\ I_3 = \frac{1}{2\alpha^2}\,,\ I_5 = \frac{1}{\alpha^3} \tag{34}$$

En posant $u = \alpha x^2$, on trouve une relation entre I_n et la fonction Gamma :

$$I_n = \int_0^\infty x^n e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha^{(n+1)/2}} \int_0^\infty u^{(n-1)/2} e^{-u} du = \frac{1}{2\alpha^{(n+1)/2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \tag{35}$$

Par exemple, $\Gamma(\frac{1}{2}) = 2I_0 = \sqrt{\pi}$.

A.4 INTÉGRALES DE FERMI

Les intégrales de Fermi sont définies par :

$$I_\nu(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^\nu dx}{\exp(x-\eta)+1} \tag{36}$$

où η est un paramètre égal à $\dfrac{\mu}{kT}$ pour un gaz de Fermi. À basse température, η est grand et on peut utiliser le développement asymptotique suivant :

$$\int_0^\infty \frac{f(x)dx}{\exp(x-\eta)+1} = \int_0^\eta f(x)dx + \frac{\pi^2}{6}f'(\eta) + \frac{7\pi^4}{360}f''(\eta) + \ldots \tag{37}$$

En se limitant au second ordre en T, on obtient les résultats suivants :

$$I_{1/2} = \frac{2}{3}\eta^{3/2}\left(1+\frac{\pi^2}{8\eta^2}\right) \quad \text{et} \quad I_{3/2} = \frac{2}{5}\eta^{5/2}\left(1+\frac{5\pi^2}{8\eta^2}\right) \tag{38}$$

En utilisant une intégration par parties, on notera également que :

$$\frac{dI_\nu}{d\eta} = \eta I_{\nu-1} \tag{39}$$

A.5 INTÉGRALES DE BOSE

Les intégrales de bose sont définies par :

$$J_\nu(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^\nu dx}{\exp(x-\eta)-1} \tag{40}$$

Lorsque le potentiel chimique est nul ($\eta = 0$), on peut les estimer à l'aide de l'expression suivante :

$$\int_0^\infty \frac{x^{\alpha-1}dx}{e^x-1} = \Gamma(\alpha)\zeta(\alpha) \quad \text{pour } x > 1 \tag{41}$$

où $\zeta(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^\alpha}$ est la fonction de Riemann. On a par exemple :

$\zeta(3/2) = 2,612$, $\zeta(5/2) = 1,341$, $\zeta(3) = 1,202$ et $\zeta(5) = 1,037$.

On a également la relation suivante qui est utile pour l'étude du rayonnement du corps noir :

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x-1} = \frac{\pi^4}{15} \tag{42}$$

A.6 PARTICULE LIBRE DANS UNE BOÎTE CUBIQUE

Considérons une particule libre de masse m dans une boîte cubique de côté L (figure 2, chapitre 2). La fonction d'onde $\psi(x, y, z)$ de ce système permet de complètement déterminer les propriétés de la particule. Elle est solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Celle-ci s'écrit en coordonnées cartésiennes :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(x,y,z) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \qquad (43)$$

C'est une équation aux valeurs propres pour l'opérateur $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$ qui est associé à l'énergie cinétique de la particule (Δ est l'opérateur laplacien). Le problème lié à la résolution de (43) est connu en mathématiques sous le nom de *problème de Sturm-Liouville*. Comme Δ est la somme de termes qui n'agissent que sur une des variable x, y ou z, on cherche la solution sous la forme : $\psi(x, y, z) = \psi_x(x)\psi_y(x)\psi_z(x)$. Ceci conduit à :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\psi_y\psi_z\frac{d^2}{dx^2}\psi_x + \psi_x\psi_z\frac{d^2}{dy^2}\psi_y + \psi_x\psi_y\frac{d^2}{dz^2}\psi_z\right] = E\psi_x\psi_y\psi_z \qquad (44)$$

ou, en divisant par $\psi_x\psi_y\psi_z$ et en multipliant par $\frac{2m}{\hbar^2}$:

$$\frac{1}{\psi_x}\frac{d^2\psi_x}{dx^2} + \frac{1}{\psi_y}\frac{d^2\psi_y}{dy^2} + \frac{1}{\psi_z}\frac{d^2\psi_z}{dz^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} = -K^2 \qquad (45)$$

écrivons (45) sous la forme :

$$\frac{1}{\psi_x}\frac{d^2\psi_x}{dx^2} = -K^2 - \frac{1}{\psi_y}\frac{d^2\psi_y}{dy^2} - \frac{1}{\psi_z}\frac{d^2\psi_z}{dz^2} \qquad (46)$$

Le premier membre ne dépend que de x alors que le second ne dépend que de y et de z. Comme x, y et z sont des variables indépendantes, il ne peut y avoir égalité que si les deux membres sont égaux à une constante que nous poserons égale à $-K_x^2$. Donc :

$$\frac{1}{\psi_x}\frac{d^2\psi_x}{dx^2} = -K_x^2 \qquad (47)$$

On peut utiliser un raisonnement analogue pour le second terme de (45) et écrire :

$$\frac{1}{\psi_y}\frac{d^2\psi_y}{dy^2} = -K^2 + K_x^2 - \frac{1}{\psi_z}\frac{d^2\psi_z}{dz^2} = -K_y^2 \qquad (48)$$

Par conséquent, l'équation (43) se réduit à trois équations identiques du point de vue mathématique :

$$\frac{1}{\psi_x}\frac{d^2\psi_x}{dx^2} = -K_x^2 \quad , \quad \frac{1}{\psi_y}\frac{d^2\psi_y}{dy^2} = -K_y^2 \quad \text{et} \quad \frac{1}{\psi_z}\frac{d^2\psi_z}{dz^2} = -K_z^2 \qquad (49)$$

où $K_x^2+K_y^2+K_z^2 = K^2$. La solution de la première équation a la même forme que celle d'un oscillateur harmonique : $\psi_x = A_x\cos(K_x x)+B_x\sin(K_x x)$. Comme l'énergie potentielle est infinie à l'extérieur de la boîte, $\psi_x = 0$ lorsque $x \leqslant 0$ et $x \geqslant L$. Ces conditions aux limites

conduisent à $A_x = 0$ et $K_x L = n_x \pi$, où n_x est un nombre entier positif. Les équations relatives à ψ_y et ψ_z conduisent à des solutions identiques. Par conséquent :

$$\psi(x, y, z) = C \sin\left(n_x \frac{\pi}{L} x\right) \sin\left(n_y \frac{\pi}{L} y\right) \sin\left(n_z \frac{\pi}{L} z\right) \tag{50}$$

où $C = B_x B_y B_z$ est une constante. Pour que $|\psi|^2 dx\, dy\, dz$ représente la probabilité de présence de la particule dans l'élément de volume $dx\, dy\, dz$ centré en x, y, z, il faut que ψ soit normalisée à l'unité. Ceci permet de déterminer la valeur de la constante C :

$$\begin{aligned} \iiint |\psi|^2 dx\, dy\, dz &= C^2 \int_0^L dx \sin^2\left(n_x \frac{\pi}{L} x\right) \times \int_0^L dy \sin^2\left(n_y \frac{\pi}{L} y\right) \\ &\times \int_0^L dz \sin^2\left(n_z \frac{\pi}{L} z\right) \end{aligned} \tag{51}$$

d'où :

$$\psi(x, y, z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin\left(n_x \frac{\pi}{L} x\right) \sin\left(n_y \frac{\pi}{L} y\right) \sin\left(n_z \frac{\pi}{L} z\right) \tag{52}$$

Les niveaux d'énergie sont quantifiés puisque K_x, K_y et K_Z le sont :

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = K_x^2 + K_y^2 + K_z^2 \quad \text{ce qui donne} \quad E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) \tag{53}$$

Constantes

Charge de l'électron	$e = -1,60219 \times 10^{-19}$ C
Constante de Boltzmann	$k = 1,380664 \times 10^{-23}$ J/K
Constante de Planck	$\begin{cases} h = 6,62618 \times 10^{-34} \text{ Js} \\ \hbar = h/2\pi = 1,054590 \times 10^{-34} \text{ Js} \end{cases}$
Constante de structure fine	$\alpha = e^2/(4\pi\varepsilon_0\hbar c) = 1/137,0360$
Constante des gaz parfaits	$R = \mathcal{N}\mathsf{k} = 8,31441$ JK^{-1}mol^{-1}
Facteur gyromagnétique de l'électron	$g = 2,002319315$
Magnéton de Bohr	$\mu_B = -e\hbar/2m = -9,27408 \times 10^{-24}$ J/T
Masse de l'électron	$m = 9,10954 \times 10^{-31}$ kg
Masse du neutron	$m_n = 1,67495 \times 10^{-27}$ kg
Masse du proton	$m_p = 1,67265 \times 10^{-27}$ kg
Nombre d'Avogadro	$\mathcal{N} = 6,02205 \times 10^{23}$
Perméabilité du vide	$\mu_0 = 1/\varepsilon_0 c^2 = 4\pi 10^{-7}$ Hm^{-1}
Permittivité du vide	$\begin{cases} \varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ Fm} \\ 1/(4\pi\varepsilon_0) = 8,988 \times 10^9 \text{ Nm}^2\text{C}^{-2} \end{cases}$
Rayon de Bohr	$a_1 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/(me^2) = 52,9177$ pm
Vitesse de la lumière dans le vide	$c = 2,99792458 \times 10^8$ m/s
Constante gravitationnelle	$G = 6,6720 \times 10^{-11}$ Nm^{2}kg^{-2}
Constante de Stéfan-Boltzmann	$\sigma = 5,6703 \times 10^{-8}$ Wm^{-2}K^{-4}
Moment magnétique de l'électron	$\mu_e = 9,284832 \times 10^{-24}$ JT^{-1}

Préfixes

deca	$\longrightarrow$	10^1	symbole	da	deci	$\longrightarrow$	10^{-1}	symbole	d
hecto	$\longrightarrow$	10^2	symbole	h	centi	$\longrightarrow$	10^{-2}	symbole	c
kilo	$\longrightarrow$	10^3	symbole	k	milli	$\longrightarrow$	10^{-3}	symbole	m
mega	$\longrightarrow$	10^6	symbole	M	micro	$\longrightarrow$	10^{-6}	symbole	μ
giga	$\longrightarrow$	10^9	symbole	G	nano	$\longrightarrow$	10^{-9}	symbole	n
tera	$\longrightarrow$	10^{12}	symbole	T	pico	$\longrightarrow$	10^{-12}	symbole	p
pecta	$\longrightarrow$	10^{15}	symbole	P	femto	$\longrightarrow$	10^{-15}	symbole	f
exa	$\longrightarrow$	10^{18}	symbole	E	atto	$\longrightarrow$	10^{-18}	symbole	a

Unités particulières

1 Å= 10^{-10}m   1 Fermi=1 fm=10^{-15} m   1 eV=$1,602190 \times 10^{-19}$ J

1 u.m.a.= $1,66057 \times 10^{-27}$ kg= $931,502$ MeV/c^2 $\implies$ $m_e = 0,511$ MeV/c^2

1 cal= 4, 1855 J   1 Cal= 1 kcal= 1000 cal

Bibliographie

Il existe de nombreux ouvrages traitant de la physique statistique ainsi que de ses applications. Nous ne pouvons pas tous les citer. La liste que nous donnons ici est restreinte à quelques livres qui peuvent servir de complément au présent ouvrage.

- **Thermodynamique**

C.J. Adkins, *Equilibrium thermodynamics*, Cambridge University Press (1983).
H.B. Callen, *Thermodynamics*, John Wiley & Sons (1960).
E. Fermi, *Thermodynamics*, Dover (1936).

- **Physique statistique**

R. Balescu, *Equilibrium and non equilibrium statiscal mechanics*, John Wiley & Sons (1975).
R. Balian, *Du microscopique au macroscopique*, Ellipses (1982).
R. Balian, *From microphysics to macrophysics*, Springer-Verlag (1992).
R. Castaing, *Thermodynamique statistique*, Masson (1970).
C. Chahine et P. Devaux, *Thermodynamique statistique (résumés de cours et problèmes résolus)*, Dunod Université (1976).
B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, *Physique statistique*, Hermann (1989).
D. Goodstein, *States of matter*, Dover (1975).
H. Haken, *Synergetics*, Springer-Verlag (1977).
K. Huang, *Statistical mechanics*, John Wiley & Sons (1963).
C. Kittel et H. Krœmer, *Thermal physics*, W.H. Freeman & Company (1980).
L. Landau et Lifchitz, *Physique statistique*, Editions Mir (1967).
L. Landau et Lifchitz, *Physical kinetics*, Pergamon Press (1981).
R.K. Pathria, *Statistical mechanics*, Pergamon Press (1972).
F. Reif, *Physique statistique*, Berkeley : cours de physique, Armand Collin (1972).
F. Reif, *Fundamental of statistical and thermal physics*, Mc Graw-Hill (1965).
W.G.V. Rosser, *An introduction to statistical physics*, Ellis Hordwood Limited (1982).
G. Toulouse et P. Pfeuty, *Introduction au groupe de renormalisation et à ses applications*, Presses Universitaires de Grenoble (1975).
R.E. Turner and D.S. Betts, *Introduction to statistical mechanics*, Sussex University Press (1974).
G.E. Uhlenbeck and G.W. Ford, *Lectures in statistical mechanics*, Volume 1, American Mathematical Society (1963).
S. Vauclair, *Éléments de physique statistique*, InterEditions (1993).
J.M. Yeomans, *Statistical mechanics of phase transitions*, Clarendon Press Oxford (1992).

Index

SCIENCES SUP



3[e] édition

Christian Ngô
Hélène Ngô

PHYSIQUE STATISTIQUE

Introduction

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants de physique ou de chimie en Master et aux élèves ingénieurs. Il intéressera également les chercheurs et les ingénieurs souhaitant disposer de quelques rappels de physique statistique.

La physique statistique permet de comprendre les propriétés macroscopiques des systèmes constitués d'un grand nombre de particules à partir de leurs éléments microscopiques. Elle établit un lien entre le monde microscopique, où chaque particule doit être prise en considération, et le monde macroscopique dans lequel un système est décrit avec un nombre restreint de paramètres accessibles à la mesure.

Après avoir rappelé les bases de la thermodynamique, les auteurs introduisent les définitions fondamentales de la physique statistique et ses postulats. La nature des paramètres macroscopiques imposés conduit à définir plusieurs ensembles : microcanonique, canonique et grand canonique. Des applications de ces ensembles sont particulièrement développées : le gaz parfait classique et les gaz quantiques de Fermi et de Bose. Les transitions de phase qui sont d'importants phénomènes non linéaires sont aussi abordés. Enfin, des notions sur les phénomènes hors équilibre sont introduites : l'équation de Boltzmann et certaines approches des phénomènes de transport.

Cette nouvelle édition entièrement révisée est enrichie de nouveaux exercices corrigés.

CHRISTIAN NGÔ
Docteur ès Sciences –
Agrégé de l'Université

HÉLÈNE NGÔ
Docteur ès Sciences –
Agrégée de l'Université

MATHÉMATIQUES
PHYSIQUE
CHIMIE
SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
INFORMATIQUE
SCIENCES DE LA VIE
SCIENCES DE LA TERRE

LICENCE | MASTER | DOCTORAT
1 2 3 4 5 6 7 8

ISBN 978-2-10-053777-8

www.dunod.com

DUNOD